OPTISCHE UND ESR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN VON MOLEKULAREN KOMPLEXEN IM TRIPLETTZUSTAND

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Gerd Rippen
aus Neuenburg (Oldb.)

Göttingen 1976

OPTISCHE UND ESR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN VON MOLEKULAREN KOMPLEXEN IM TRIPLETTZUSTAND

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Gerd Rippen
aus Neuenburg (Oldb.)

Göttingen 1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof. Dr. A. Weller

Korreferent: Prof. Dr. H.Gg. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung: 5.11. 1976

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 1973 bis August 1976 am Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Abteilung Spektroskopie, in Göttingen durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. A. Weller danke ich für die Erlaubnis, die Arbeit in seiner Abteilung durchführen zu dürfen, sowie für seine Anregungen und Hilfen bei der Abfassung der Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. K. Zachariasse für zahlreiche Anregungen, Diskussionen und praktische Hilfen während der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H.A. Staab danke ich für das Durchlesen des Kapitels 6 und einige Vorschläge.

Bei Herrn F. Nolting bedanke ich mich für einige nützliche Ratschläge.

Bei Herrn K. Otto bedanke ich mich für die Herstellung einer Reihe von Meßproben, für die Durchführung einiger Tieftemperatur-Absorptionsmessungen sowie für die Anfertigung eines Teils der Zeichnungen.

Für das Anfertigen von Abbildungen bedanke ich mich außerdem bei den Angehörigen des Zeichenlabors und bei meiner Frau.

Den Werkstätten des Instituts gilt mein Dank für sehr gute Zusammenarbeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534923_0009

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Eigenschaften von Singlett- und Triplettkomplexen	4
2.1. Fluoreszenz und Phosphoreszenz	4
2.2. Energieveränderungen durch Wechselwirkung zwischen verschiedenen Zuständen	6
2.3. Berechnung von E_{CT}	11
3. Triplett-Elektronenspinresonanz-Spektroskopie	15
3.1. Einleitung	15
3.2. Nullfeldaufspaltung von Triplettzuständen	16
3.3. Aufspaltung der Triplett-Energieniveaus bei Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes; Mikrowellenabsorption	20
4. Experimentelles	27
4.1. Konzentrationen	27
4.2. Probenherstellung	28
4.3. Lösungsmittel	29
4.4. Substanzen	30
4.5. Beschreibung der benutzten Apparaturen	34
4.5.1. Fluoreszenz- und Phosphoreszenzmessungen	34
4.5.2. Absorptionsspektren	35
4.5.3. Temperaturabhängige Messungen	35
4.5.4. ESR-Messungen	36
4.6. Ermittlung von Daten, Auswertung	37
4.6.1. Phosphoreszenz von Triplettenergien	37
4.6.2. Halbstufenpotenitale	37
4.6.3. Abklingkurven	38
4.6.4. ESR-Spektren	39
5. Optische und ESR-spektroskopische Untersuchungen von Komplexen im Singlett- und Triplettzustand in MTHF bei 77 K bzw. 90 K	41
5.1. Singlett-Komplexe	41
5.2. Triplett-Komplexe	45

Seite

5.2.1. Phosphoreszenz 45
5.2.2. Bestimmung von Δ und β
5.3. Lebensdauern von Triplettkomplexen 53
5.4. ESR-spektroskopischer Nachweis von Komplexen im Triplettzustand; D^m-Werte als Funktion der Komplexenergie 57
5.4.1. ESR-Spektren im Δm=2- und Δm=1-Bereich für Triplettkomplexe mit Ladungsübertragung 57
5.4.2. D^m-Werte als Funktion der Komplexenergie 60
5.5. Abschätzung des CT-Charakters von Triplettkomplexen 66
5.6. Diskussion zur Bestimmung von $^3E_{CT}(\Delta)$ und β 72
5.7. Komplexe mit primären und sekundären aromatischen Aminen als Donoren 78
5.7.1. Einführung 78
5.7.2. Fluoreszenz und Phosphoreszenz von Komplexen mit primären und sekundären aromatischen Aminen in MTHF bei 77 K 79
5.7.3. ESR-Spektren von Komplexen mit primären und sekundären aromatischen Aminen in MTHF bei 90 K 80
5.8. Klassifizierung der Triplettkomplexe 81
5.9. Zusammenfassung 88

6. Cyclophane 116
6.1. Einführung 116
6.2. Einfluß von Substituenten auf die Ring-Ring-Wechselwirking in [2.2]Paracyclophan-Derivaten 118
6.3. [2.2](4,4')Biphenylophan 123
6.4. Syn- und anti-[2.2](1,4)Naphthalinophan 125
6.5. Berechnung der Ladungsresonanz-Beiträge 132
6.6. Zusammenfassung 137

7. Triplett-Excimere in Poly-(N-vinylcarbazol) 139
7.1. Einleitung 139
7.1.1. Fluoreszenz von PVCa 139
7.1.2. Phosphoreszenz von PVCa 141

Seite

7.2. Ergebnisse und Diskussion 142
7.2.1. Fluoreszenz 142
7.2.2. Phosphoreszenz 143
7.2.3. ESR-Messungen 146
7.2.4. Berechnung der Ladungsresonanz-Beiträge 148
7.3. Zusammenfassung 153

8. Optische und ESR-spektroskopische Untersuchungen von Triphenylamin-Derivaten 154
8.1. Einführung und Problemstellung 154
8.2. D^m-Werte 159
8.3. Absorptionsspektren 165
8.4. Verhältnis der Intensitäten von Fluoreszenz und Phosphoreszenz 173
8.5. ESR-Messungen ($\Delta m=1$-Übergänge) 176
8.6. Diskussion der ESR-Messungen 190
8.6.1. Symmetrie der Triphenylamin-Derivate 190
8.6.2. Delokalisierung des π-Elektronensystems in der x,y-Ebene 191
8.6.3. Intermolekulare Wechselwirkung (Diskussion der D-Werte) 194
8.7. Zusammenfassung 197

9. Zusammenfassung 200

Literaturverzeichnis 203

1. Einleitung

Nachdem von Leonhardt und Weller[1] 1963 das erste Beispiel für einen Komplex im angeregten Zustand zwischen zwei verschiedenen Molekülen gefunden wurde, ist eine große Anzahl solcher Komplexe untersucht worden (vgl. z.B.[2-5]). Es wurde auf mehrfache Weise gezeigt, daß diese sogenannten Hetero-Excimeren durch Ladungsübertragung im angeregten Zustand von einem Molekül (Donor D) auf das andere (Akzeptor A) stabilisiert werden. Sie sind jeweils erkennbar an einer breiten, strukturlosen Emission, die gegenüber der Monomeren-Fluoreszenz rotverschoben ist. Ihre Lebensdauern liegen zwischen 10^{-9} und 10^{-6} sec[5,6].

Von Iwata et al.[7] sowie von Beens und Weller[8] wurde für mehrere A/D-Systeme in Gläsern organischer Lösungsmittel neben der kurzlebigen Komplex-Fluoreszenz eine unstrukturierte langlebige Emission gefunden, die einem durch Ladungsübertragung stabilisierten Komplex-Triplettzustand zugeordnet wurde. Inzwischen ist eine Reihe solcher Komplex-Phosphoreszenzen mit Lebensdauern zwischen 10^{-3} und 10 sec untersucht worden (vgl. [5]).

Außer anhand der Phosphoreszenz können Komplexe im Triplettzustand auch durch andere experimentelle Methoden nachgewiesen werden. Mit Hilfe der Elektronenspinresonanz-(ESR-)Spektroskopie gelang dies erstmals

Hayashi et al.[9,10] sowie Beens, de Jong und Weller[11]. Diese grundlegenden und auch einige nachfolgende ESR-spektroskopische Untersuchungen[12-15] wurden an aromatischen A/D-Systemen in glasig erstarrten organischen Lösungsmitteln durchgeführt. Außerdem wurden Komplex-Triplettzustände in gemischten Einkristallen[16-18] und in flüssigen Kristallen[16,20,21] nachgewiesen. In einer kürzlich erschienenen Arbeit von Dalal et al.[19] schließlich wird über Hyperfeinaufspaltungen berichtet, die für die ESR-Signale einiger Triplettkomplexe in Einkristallen gefunden wurden.

Mit Ausnahme dieser letzteren Arbeit erfolgte der ESR-spektroskopische Nachweis der Komplex-Triplettzustände durch Messung der Nullfeldaufspaltung, die in einem konjugierten π-Elektronensystem durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den ungepaarten Triplettelektronen hervorgerufen wird: In einem Komplex wird der mittlere Abstand der ungepaarten Elektronen durch eine Ladungsübertragung zwischen den Komponenten vergrößert, und die Nullfeldaufspaltung wird dadurch kleiner. Durch Vergleich der Komplex-Nullfeldparameter mit denen der Komponenten kann man den Grad der Ladungsübertragung ermitteln (s. Kap. 3).

Phosphoreszenz und ESR-Spektren können als zwei voneinander unabhängige Methoden angesehen werden, um den Triplettzustand eines Komplexes nachzuweisen. Sowohl aus der Differenz zwischen Komplex-Fluoreszenz- und Phos-

phoreszenzmaximum als auch aus dem Grad der Ladungsübertragung im Komplex kann man Informationen über die Wechselwirkung zwischen den Triplett-Energiezuständen nullter Ordnung gewinnen.

Da in den glasig erstarrten organischen Lösungsmitteln bei 77 K - 90 K keine Diffusion von Molekülen möglich ist, lassen sich Triplettkomplexe nur beobachten, wenn die Komponenten bereits im Grundzustand einen so geringen Abstand voneinander haben (ca. 3.0 bis 3.5 Å [2,10]), daß eine Wechselwirkung im angeregten Zustand zwischen ihnen ohne weiteres möglich ist. Dieser kleine Abstand kann häufig durch hohe Konzentrationen von A und D erreicht werden (s. Kap. 5).

Bei vielen Systemen liegt jedoch das Gleichgewicht einer Komplexbildung im Grundzustand stark auf seiten der Monomeren. Eine für eine intermolekulare Wechselwirkung im angeregten Zustand günstige relative Konfiguration der Moleküle kann in solchen Fällen auch dadurch erzwungen werden, daß die Komponenten durch Methylenketten in einer für eine Komplexbilding günstigen, möglichst koplanaren Anordnung fixiert sind. Dies ist z.B. in verschiedenen Cyclophanen (s.Kap. 6) oder im Poly-(N-vinylcarbazol) (s. Kap. 7) der Fall. Andere Moleküle liegen bereits im Grundzustand als Dimere vor, was mit Hilfe von Lumineszenz- und Absorptionsmessungen nachgewiesen werden kann (s. Kap. 8).

2. Eigenschaften von Singlett- und Triplettkomplexen

2.1. Fluoreszenz und Phosphoreszenz

Bekanntlich kann der angeregte Singlettzustand eines Moleküls durch Emission sowie durch strahlungslose Übergänge zum Grundzustand oder zum Triplettzustand (Interkombination, "intersystem crossing") desaktiviert werden.
Eine zusätzliche Desaktivierung ist möglich, wenn während der Lebensdauer des angeregten Singlettzustandes eine Begegnung mit einem geeigneten anderen Molekül im Grundzustand stattfindet. Es kommt dabei in Lösungsmitteln geringer und mittlerer Polarität zu einer Komplexbildung im Singlettzustand, wenn der entstehende Komplex durch Ladungsübertragung relativ zu dem angeregten Singlettzustand stabilisiert wird, d.h. wenn ein Molekül als Elektronenakzeptor (A) und das andere als Elektronendonor (D) fungieren kann.
Der Abstand zwischen A und D muß in einem solchen Komplex mindestens so klein sein, daß sich die π-Elektronenhüllen von A und D überlappen. Bei Verringerung des intermolekularen Abstandes wird diese Überlappung vergrößert. Andererseits wird eine zu starke Annäherung von A und D durch die gegenseitige Abstoßung der Elektronen und der Kerne (Repulsion) verhindert. Akzeptor und Donor werden daher im Komplex eine solche Lage zueinander einzunehmen versuchen, bei der sich ein Maximum an Überlappung bei möglichst geringer Repulsion ergibt. Dieser

Zustand ist gegeben bei koplanarer Anordnung der Molekülebenen mit einem Abstand von 3.0[2] bis 3.5 Å [10]. Ein so entstandener Singlett-Komplex $^1(A^-D^+)$ kann wiederum außer durch Strahlung (Komplex-Fluoreszenz) und durch strahlungslosen Übergang zum Franck-Condon-Grundzustand $^1(AD)$ auch durch Interkombination und anschließende innere Energieumwandlung zum niedrigsten Triplettzustand des A/D-Systems desaktiviert werden.

In Bezug auf das Phosphoreszenzspektrum dieses Komplex-Triplettzustandes kann man zwei Fälle unterscheiden[8], je nachdem wie groß die (theoretische) Energie $^3E_{CT}$ eines Komplexes mit 100 % Ladungsübertragung $^3(A^-D^+)_o$ ist* (zur Bestimmung dieser Energie s. unten, Abschnitt 2.3). Diese Fälle sollen hier kurz betrachtet werden:

I) Ist die Energie $^3E_{CT}$ deutlich größer als die Energie E_T des tiefstliegenden Triplettzustandes der Komponenten, so wird die Wellenfunktion des emittierenden Triplettkomplexes überwiegend durch den niedrigsten lokal angeregten Triplettzustand $^3(\overset{*}{A}D)_o$ oder $^3(A\overset{*}{D})_o$ bestimmt. Je nach Größe der Energiedifferenz $^3E_{CT}-E_T$ beobachtet man in diesem Fall eine gegenüber der Monomeren-Phosphoreszenz nicht oder nur wenig rotverschobene Phosphoreszenz, die jedoch häufig nicht oder nur noch wenig

---

* "Ladungsübertragung" soll im Folgenden mit CT (von "charge-transfer") abgekürzt werden.

strukturiert ist. Im Extremfall ($^3E_{CT} >> E_T$) beobachtet man ein mit der Monomeren-Phosphoreszenz identisches Phosphoreszenzspektrum. Eine Unterscheidung zwischen einem Komplex- und einem Monomeren-Triplettzustand kann dann nur durch eine ESR-spektroskopische Bestimmung der Nullfeldaufspaltungsparameter getroffen werden[20].

II) Ist die Energie $^3E_{CT}$ von $^3(A^-D^+)_o$ kleiner als die Energie der lokalen Triplettzustände, so besitzt der niedrigste Triplettzustand überwiegend Ladungsübertragungs-Charakter. Die Phosphoreszenz eines solchen Triplettzustandes ist strukturlos und deutlich rotverschoben gegenüber der Monomeren-Phosphoreszenz.

2.2. Energieänderungen durch Wechselwirkung zwischen verschiedenen Zuständen

Die Energien von Singlett- und Triplettzustand eines Komplexes können anhand einer Störungsrechnung abgeschätzt werden[2,3].

Wenn man die Überlappung der π-Orbitale von A und D in einem Komplex zunächst nicht berücksichtigt, befinden sich im "reinen" CT-Zustand $(A^-D^+)_o$ (dative-bond state) eines zwischen Elektron-Donor, D, und Elektron-Akzeptor, A, gebildeten Komplexes im höchsten besetzten Orbital von D und im niedrigsten unbesetzten Orbital von A je ein

Elektron (s. Abb. 2.1). Dabei spielt es keine Rolle, ob diese beiden Elektronen gleichen oder entgegengesetzten Spin besitzen. Die Energiedifferenz zwischen Singlett- und Triplettzustand des Komplexes ist deshalb in nullter Näherung gleich null:

$$^1E_{CT} = {}^3E_{CT} \equiv E_{CT}.$$

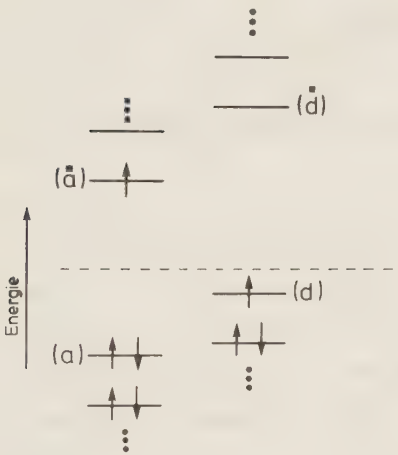


Abb. 2.1: Molekülorbital-Schema für einen Triplett-CT-Komplex

Berücksichtigt man die Überlappung der π-Orbitale von A und D, so ändern sich die Energien geringfügig. Nach der Valence-Bond-(VB-)Theorie ist infolge dieser Überlappung der CT-Triplettzustand in erster Näherung um das zweifache negative Austauschintegral -2K gegenüber dem CT-Singlettzustand destabilisiert[2,7], d.h. der CT-Triplettzustand liegt in dieser Näherung oberhalb des CT-Singlettzustandes.

In zweiter Näherung wird nun andererseits der Komplex-

Singlettzustand durch Wechselwirkung von $^1(A^-D^+)_o$ mit dem sogenannten "no-bond"-Grundzustand $^1(AD)_o$ relativ zu $^3(A^-D^+)_o$ destabilisiert. Diese Wechselwirkung zwischen $^1(A^-D^+)_o$ und $^1(AD)_o$ hängt vom Überlappungsintegral S^*_{ad} zwischen dem niedrigsten antibindenden Orbital ($\overset{*}{a}$) des Akzeptors und dem höchsten bindenden Orbital (d) des Donors ab[2,3]:

$$^1(AD)_o \overset{S^*_{ad}}{\longleftrightarrow} {}^1(A^-D^+)_o.$$

Die Größe der Destabilisierung des Komplex-Singlettzustandes ergibt sich[2,3] nach

$$^1U_{dest} = \frac{(\alpha - {}^1E_{CT}S^*_{ad})^2}{{}^1E_{CT}} \qquad (2.1)$$

Dabei ist α das Hamilton-Matrixelement zwischen dem "no-bond" Grundzustand $^1(AD)_o$ und dem CT-Singlett-Zustand nullter Ordnung $^1(A^-D^+)_o$.

Nach der Gleichung (2.1) ist die Destabilisierung $^1U_{dest}$ umso größer, je mehr sich die Energien von $^1(A^-D^+)_o$ und $^1(AD)_o$ einander nähern, d.h. je kleiner die Energie des CT-Zustandes $^1(A^-D^+)_o$ ist. Diese Destabilisierung des Komplex-Singlettzustandes ist nach einer Abschätzung von Beens und Weller[2] größer als die Destabilisierung des Triplettzustandes der ersten Näherung, so daß schließlich der CT-Triplettzustand energetisch unter dem CT-Singlettzustand liegt.

Für Komplexe mit großen Energien ist diese Energiedifferenz

allerdings ziemlich klein. Sie beträgt für das System Anthracen/Anilin z.B. nur etwa 0.02 eV[2] (Komplexenergie etwa 3.0 eV).

Für den Fall, daß der CT-Zustand der niedrigste angeregte Zustand eines Komplexes ist, erfolgt neben der Wechselwirkung zwischen $^1(A^-D^+)_o$ und $^1(AD)_o$ zusätzlich eine Stabilisierung der CT-Zustände durch Wechselwirkung von $^1(A^-D^+)_o$ bzw. $^3(A^-D^+)_o$ mit den energetisch höheren lokal angeregten Zuständen, z.B. $^1(\overset{*}{A}D)_o$, $^1(A\overset{*}{D})_o$ bzw. $^3(\overset{*}{A}D)_o$ oder $^3(A\overset{*}{D})_o$.
Da in sehr vielen Hetero-Excimeren jedoch die lokal angeregten Singlettzustände $^1(\overset{*}{A}D)_o$ und $^1(A\overset{*}{D})_o$ eine wesentlich höhere Energie haben als der CT-Singlettzustand $^1(A^-D^+)_o$, kann für diese Systeme die Wechselwirkung $^1U_{stab}$ von $^1(A^-D^+)_o$ mit den Zuständen $^1(\overset{*}{A}D)_o$ und $^1(A\overset{*}{D})_o$ vernachlässigt werden.
Für Triplettzustände sind dagegen die CT-Komplexenergien nur wenig verschieden von den Energien der lokal angeregten Triplettzustände $^3(\overset{*}{A}D)_o$ bzw. $^3(A\overset{*}{D})_o$.* Es hat sich deshalb als wichtig erwiesen[2,3,5], für Triplettkomplexe die Wechselwirkung zwischen $^3(A^-D^+)_o$ und $^3(\overset{*}{A}D)_o$ bzw. $^3(A\overset{*}{D})_o$ zu berücksichtigen (s. Abb. 2.2).

---

* Es ist wichtig, darauf hinzuweisen, daß die lokal angeregten Triplettzustände $^3(\overset{*}{A}D)_o$ und $^3(A\overset{*}{D})_o$ in vielen Fällen ^3L_a-Zustände sind[58], wobei $^3L_a < ^3L_b$. Für lokal angeregte Singlettzustände ist eine ähnliche Sachlage nicht gegeben.

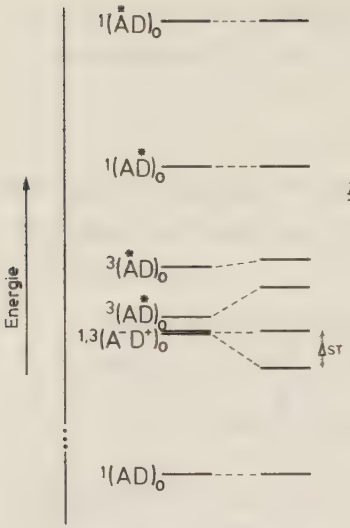


Abb. 2.2: Energiediagramm, das die Wechselwirkung zwischen dem CT-Zustand $^3(A^-D^+)_o$ und den lokal angeregten Triplettzuständen $^3(\overset{*}{A}D)_o$ und $^3(A\overset{*}{D})_o$ zeigt.

Im Folgenden soll - als stark vereinfachtes Modell - nur die Wechselwirkung von $^3(A^-D^+)_o$ mit dem jeweils niedrigsten lokal angeregten Triplettzustand betrachtet werden, dessen Energie E_T in nullter Näherung gleich der Energie des niedrigsten Triplettzustandes der betreffenden Komponente $^3A^*$ bzw. $^3D^*$ ist. Diese Wechselwirkung stabilisiert den Komplex-Triplettzustand $^3(AD)^*$ relativ zum ungestörten CT-Triplettzustand $^3(A^-D^+)_o$ um[3)]

$$^3U_{stab} = \sqrt{\frac{(E_T - {}^3E_{CT})^2}{4} + \beta^2} - \frac{E_T - {}^3E_{CT}}{2} \qquad (2.2)$$

wobei β das Hamilton-Matrixelement $\langle {}^3(A^-D^+)_o | \mathcal{H} | {}^3(\overset{*}{A}D)_o \rangle$ bzw. $\langle {}^3(A^-D^+)_o | \mathcal{H} | {}^3(A\overset{*}{D})_o \rangle$ zwischen dem CT-Zustand $^3(A^-D^+)_o$ und dem niedrigsten lokal angeregten Zustand $^3(\overset{*}{A}D)_o$ bzw. $^3(A\overset{*}{D})_o$ ist. Nach dieser Gleichung ist bei konstantem β

die Stabilisierung des Komplex-Triplettzustandes um so größer, je kleiner die Energiedifferenz $E_T - {}^3E_{CT}$ ist. Wenn der Zustand ${}^3(A^-D^+)_o$ energetisch oberhalb von ${}^3(\overset{*}{AD})_o$ bzw. ${}^3(\overset{*}{AD})_o$ liegt, ist die Differenz $E_T - {}^3E_{CT}$ negativ. Je stärker negativ $E_T - {}^3E_{CT}$ wird, desto größer wird ${}^3U_{stab}$. Hierbei sollte beachtet werden, daß ${}^3U_{stab}$ auf den Zustand ${}^3(A^-D^+)_o$ bezogen ist, der hier nicht mehr der emittierende Zustand ist.

Unter der Voraussetzung, daß Singlett- und Triplettzustand des Komplexes in gleicher Weise solvatisiert werden, und daß die Energien E_{CT} von ${}^1(A^-D^+)_o$ und ${}^3(A^-D^+)_o$ entartet sind (s. oben), wird die Energiedifferenz Δ_{ST} zwischen Singlett- und Triplettzustand des Komplexes aufgrund der obigen Betrachtungen letzten Endes durch die Terme ${}^1U_{dest}$ und ${}^3U_{stab}$ bestimmt:

$$\Delta_{ST} = {}^1U_{dest} + {}^3U_{stab} \qquad (2.3)$$

2.3. Berechnung von E_{CT}

Die Energie eines Ladungsübertragungskomplexes wird durch das Ionisierungspotential des Donors (IP_D) und die Elektronenaffinität des Akzeptors (EA_A) bestimmt. Da eine lineare Beziehung zwischen IP_D und dem Oxidationspotential des Donors (E_D^{ox}) einerseits[22] und zwischen EA_A und dem Reduktionspotential des Akzeptors (E_A^{red}) anderer-

seits besteht[23-25], kann die Energie des Hetero-Excimeren auch durch die polarographisch bestimmbaren Halbstufenpotentiale E_D^{ox} und E_A^{red} beschrieben werden[2,3].

Für eine Reihe von mehr als 60 Singlett-Hetero-Excimeren in aliphatischen Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel ergab sich die semiempirische Beziehung[3,26-28]

$$^1E_{CT} = E_D^{ox} - E_A^{red} + 0.15 \pm 0.10 \text{ eV}, \qquad (2.4)$$

wobei die Halbstufenpotentiale E_D^{ox} und E_A^{red} in einem polaren Lösungsmittel wie Acetonitril gegen eine gesättigte Kalomelelektrode (GKE.) gemessen wurden.
Für die Energien $^3E_{CT}$ von Triplettkomplexen $^3(A^-D^+)_o$ ist eine semiempirische Gleichung wie (2.4) nicht bekannt. Eine solche Gleichung wird in Kap. 5.2 und 5.5 abgeleitet, d.h. die Größe von Δ in der Gleichung

$$^3E_{CT} = E_D^{ox} - E_A^{red} + \Delta \qquad (2.5)$$

wird bestimmt.

Mit den Gleichungen 2.1 bis 2.5 hat man nun einen Satz von Beziehungen, mit denen man - bei Kenntnis von S_{ad}^*, α, E_T, $^3E_{CT}$ und β - die Singlett- und Triplettenergien vieler Komplexe bestimmen kann.
Wenn man annimmt, daß S_{ad}^*, α und β für eine Reihe von Komplexen (z.B. zwischen Benzolderivaten) etwa gleich sind, lassen sich zumindest die relativen Energien dieser

Komplexe im Singlett- und Triplettzustand abschätzen. In dem vereinfachten Modell, das nur den jeweils niedrigsten Triplettzustand - in diesem Fall $^3(\overset{*}{AD})_o$ - berücksichtigt, sind diese Energien für Komplexe mit einem bestimmten Akzeptor und verschiedenen Donoren nur noch eine Funktion der Oxidationspotentiale E_D^{ox} dieser Donoren.

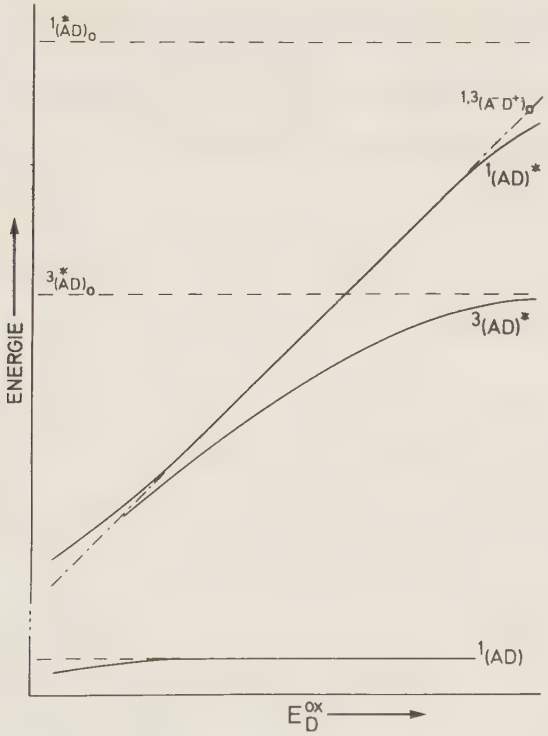


Abb. 2.3: Energiediagramm, das die Wechselwirkung zwischen den Zuständen $^1(A^-D^+)_o$ und $^1(\overset{*}{AD})_o$ bzw. $^1(\overset{*}{AD})_o$ zeigt sowie die Wechselwirkung zwischen $^3(A^-D^+)_o$ und dem niedrigsten lokal angeregten Triplettzustand $^3(\overset{*}{AD})_o$ (s. Text). Die resultierenden Komplex-Zustände sind mit $^1(AD)^*$ und $^3(AD)^*$ bezeichnet.

Um diese Abhängigkeit zu zeigen, sind z.B. in der Abb. 2.3 schematisch die Wechselwirkungen zwischen den Zuständen $^1(AD)_o$, $^1(\overset{*}{AD})_o$, $^{1,3}(A^-D^+)_o$ und $^3(\overset{*}{AD})_o$ als Funktion der Oxidationspotentiale E_D^{ox} der Donoren dargestellt[8].

Ein ähnliches Diagramm läßt sich auch für Wechselwirkungen zwischen den Energiezuständen von Komplexen mit einem bestimmten Donor und einer Reihe von Akzeptoren mit relativ hoher Triplettenergie als Funktion ihrer Reduktionspotentiale E_A^{red} aufstellen.

3. Triplett-Elektronenspinresonanz-Spektroskopie

3.1. Einleitung

Da ein Triplettzustand paramagnetisch ist, können Triplettkomplexe außer durch Phosphoreszenz-Messungen auch mit Hilfe der Elektronenspinresonanz-(ESR-)Spektroskopie untersucht werden.
Diese Kombination zweier voneinander unabhängiger Methoden ermöglicht in den meisten Fällen die Unterscheidung, ob eine beobachtete mehr oder weniger strukturlose rotverschobene Phosphoreszenz von einem Komplex-Triplettzustand emittiert wird oder ob sie einer Verunreinigung bzw. einem Photoprodukt zuzuschreiben ist.

Bekanntlich gelang es lange Zeit nicht, überhaupt ESR-Signale eines Molekül-Triplettzustandes zu entdecken.
Der Grund dafür ist eine starke Anisotropie der Resonanz-Absorption, die durch eine Aufspaltung des Triplettzustandes in zwei oder drei Energieniveaus infolge Dipol-Dipol-Wechselwirkung der ungepaarten Elektronenspins entsteht.
Da diese Wechselwirkung im Triplettzustand eines Moleküls auch bei Abwesenheit eines Magnetfeldes vorhanden ist, spricht man dabei von einer Nullfeldaufspaltung.
Die erste Messung einer Triplett-ESR-Absorption gelang trotz der Anisotropie der Signale Hutchinson und Mangum 1958[29].
Sie untersuchten die Übergänge zwischen benachbarten Triplett-Energieniveaus, sogenannte $\Delta m=1$-Übergänge, von

Naphthalin-Molekülen, die in Durol-Einkristallen orientiert waren.

Es wurde damals zunächst als unmöglich betrachtet, solche Absorptionen auch in Gläsern eingefrorener Lösungsmittel zu finden, weil die Moleküle in einem solchem Medium alle möglichen Orientierungen einnehmen. Van der Waals und de Groot[30] zeigten dagegen 1959, daß die streng genommen verbotenen Übergänge zwischen dem jeweils höchsten und dem niedrigsten Niveau eines Triplett-Zustandes ("$\Delta m=2$"-Übergänge) durch die Nullfeldaufspaltung ermöglicht werden und nur wenig anisotrop sind. Sie konnten diese Übergänge für Naphthalin in einem Glas messen. Wasserman et al.[31,32] zeigten schließlich, daß für die Hauptrichtungen eines Moleküls auch $\Delta m=1$-Übergänge von Triplettzuständen in Gläsern beobachtet werden können.
Seit dieser Zeit ist die Größe der Nullfeldaufspaltung von Triplettzuständen sehr vieler organischer Moleküle bestimmt worden.

3.2. Nullfeldaufspaltung von Triplettzuständen

Die Energie eines Triplettzustandes mit dem Gesamtspin $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ in einem äußeren Magnetfeld $\vec{H}$ kann unter Vernachlässigung der Hyperfeinwechselwirkung von $\vec{S}$ mit den Kernspins in erster Näherung beschrieben werden durch den Spin-Hamilton-Operator

$$\hat{\mathcal{H}} = g\,\beta\,\vec{H}\,\vec{S} + \hat{\mathcal{H}}_D \qquad (3.1)$$

wobei g der elektronische Landé-Faktor ist (für ein freies Elektron g = 2,002319) und β das Bohr'sche Magneton ($\beta = 4.6688 \cdot 10^{-5}$ cm^{-1}/Gauß). Während der erste Term die Zeeman-Wechselwirkung der Elektronenspins mit dem äußeren Magnetfeld wiedergibt, beschreibt der Term $\hat{\mathcal{H}}_D = \vec{S}\cdot\underline{\underline{D}}\cdot\vec{S}$ die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den ungepaarten Elektronenspins mit Hilfe des sogenannten Feinstruktur-Tensors $\underline{\underline{D}}$.

Bei Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes sind die Eigenfunktionen von $\hat{\mathcal{H}}_D$ [35]:

$$\begin{aligned} T_x(1,2) &= 1/\sqrt{2}\ (\beta_1\beta_2 - \alpha_1\alpha_2)\,{}^3\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \\ T_y(1,2) &= i/\sqrt{2}\ (\beta_1\beta_2 + \alpha_1\alpha_2)\,{}^3\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \\ T_z(1,2) &= 1/\sqrt{2}\ (\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2)\,{}^3\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \end{aligned} \qquad (3.2)$$

In diesen Gleichungen sind α_1, α_2, β_1 und β_2 die Spins der ungepaarten Elektronen, und ${}^3\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$ ist der Ortsanteil der Wellenfunktion des Triplettzustandes.
Integriert man über die Ortskoordinaten, so ergibt sich für die Matrixelemente X, Y und Z:

$$X = \tfrac{1}{2}g^2\beta^2 \left\langle {}^3\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \left| \frac{3x_{12}^2 - r_{12}^2}{r_{12}^5} \right| {}^3\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \right\rangle \qquad (3.3)$$

$$Y = \frac{1}{2}g^2\beta^2 \left\langle {}^3\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \left| \frac{3y_{12}^2 - r_{12}^2}{r_{12}^5} \right| {}^3\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \right\rangle$$

$$Z = \frac{1}{2}g^2\beta^2 \left\langle {}^3\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \left| \frac{3z_{12}^2 - r_{12}^2}{r_{12}^5} \right| {}^3\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \right\rangle \qquad (3.3)$$

Dabei ist r_{12} der Abstand der beiden ungepaarten Elektronen, und x_{12}, y_{12} und z_{12} sind die Differenzen ihrer x-, y- und z-Koordinaten. Von den Achsen x, y, z wird ein moleküleigenes Koordinatensystem gebildet, in dem der Tensor $\underline{\underline{D}}$ diagonal ist. In Naphthalin z.B. liegen zwei Achsen in der Molekülebene (gewöhnlich mit x und y bezeichnet), die eine in Längsrichtung, die andere senkrecht dazu, während die dritte senkrecht zu diesen beiden und der Molekülebene liegt.

Durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist der Triplettzustand eines nicht kugelsymmetrischen Moleküls bei Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes nicht mehr dreifach entartet, sondern je nach Größe und Symmetrie des Moleküls mehr oder weniger aufgespalten. Diese Aufspaltung kann durch die Feinstrukturkonstanten X, Y und Z beschrieben werden.* Sie liegen für aromatische Kohlenwasserstoffe in der Größenordnung von 0.1 cm^{-1}.

---

* Die Konstanten sind auch bekannt unter den Namen Nullfeldparameter oder ZFS- (von "zero-field-splitting") Parameter.

Da die Spur des Tensors $\underline{\underline{D}}$ verschwindet (d.h. X + Y + Z = O), sind X, Y und Z nicht unabhängig voneinander und können durch zwei unabhängige Feinstrukturkonstanten D und E ersetzt werden:

$$D = \frac{3}{2}(X + Y) = -\frac{3}{2} Z$$
$$E = \frac{1}{2}(Y - X) \qquad (3.4)$$

Daher gilt für D und E:

$$D = \frac{3}{4} g^2 \beta^2 \left\langle {}^3\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \left| \frac{r_{12}^2 - 3z_{12}^2}{r_{12}^5} \right| {}^3\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \right\rangle$$
$$E = \frac{3}{4} g^2 \beta^2 \left\langle {}^3\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \left| \frac{y_{12}^2 - x_{12}^2}{r_{12}^5} \right| {}^3\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \right\rangle \qquad (3.5)$$

Wenn man annimmt, daß sich in aromatischen Kohlenwasserstoffen die mittleren Abstände der beiden ungepaarten Elektronen in z-Richtung, d.h. senkrecht zur Molekülebene,nur wenig unterscheiden, kann man D als relatives Maß für den mittleren Abstand dieser Elektronen im gesamten Molekül betrachten, denn D ist verknüpft mit $1/r_{12}^3$. Dieser Nullfeldparameter gibt also bei aromatischen Kohlenwasserstoffen Aufschluß über die Ausdehnung des konjugierten π-Elektronensystems, in dem die Triplett-Elektronen delokalisiert sind.

Die Größe E ist ebenfalls von der Elektronenverteilung im Molekül abhängig. Wegen der Differenz $(y_{12}^2 - x_{12}^2)$ ist sie

jedoch insbesondere ein Maß für die Abweichung von dreifacher oder höherer Axialsymmetrie.

3.3. Aufspaltung der Triplett-Energieniveaus bei Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes; Mikrowellenabsorption

Bei Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes $\vec{H}$ ist die Hamilton-Matrix[30]

$$\begin{vmatrix} X & -ig\beta H_z & ig\beta H_y \\ ig\beta H_z & Y & -ig\beta H_x \\ -ig\beta H_y & ig\beta H_x & Z \end{vmatrix} \qquad (3.6)$$

Ist ein Molekül z.B. so im Magnetfeld orientiert, daß die z-Achse des Moleküls parallel zum Magnetfeld liegt, so ist $H_x = H_y = 0$ und $H_z = H$, und man bekommt als Eigenwerte

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= Z \\ \varepsilon_{2,3} &= \tfrac{1}{2}(X + Y) \pm \sqrt{\tfrac{1}{4}(X - Y)^2 + (g\beta H)^2} \end{aligned} \qquad (3.7)$$

Entsprechende Eigenwerte erhält man mit Hilfe der Hamilton-Matrix für alle anderen Orientierungen.

In Abb. 3.1 sind schematisch die drei Energieniveaus für $\vec{H}$ parallel zur y-Achse als Funktion des Magnetfeldes aufgetragen. Zwischen den Niveaus sind durch Absorption

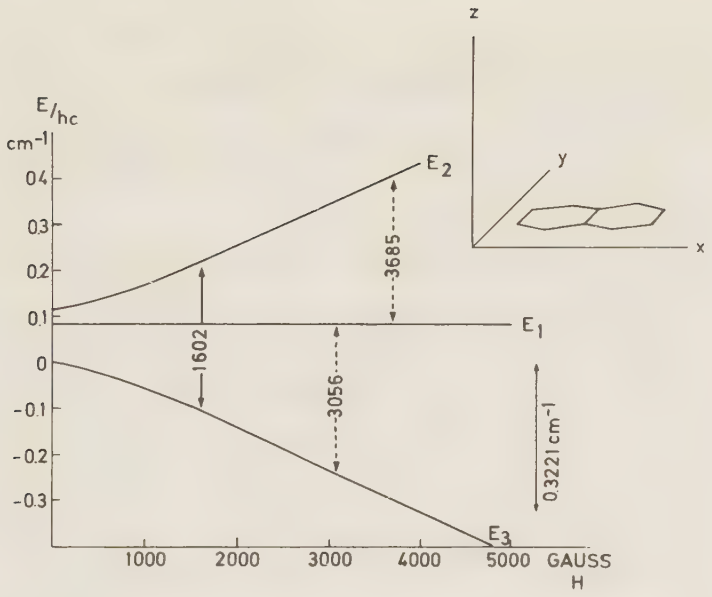


Abb. 3.1: Triplett-Energieniveaus von Naphthalin als Funktion des Magnetfeldes $\vec{H}$ für $\vec{H}$ parallel zur y-Achse sowie mögliche Übergänge zwischen diesen Niveaus durch Absorption einer Mikrowellenenergie von 9654 MHz; nach[20].

einer bestimmten Mikrowellenenergie $h\nu$ drei Übergänge möglich, die in der Abb. 3.1 durch Pfeile angedeutet sind. Die Resonanzbedingung dafür lautet

$$\varepsilon_i - \varepsilon_j = h\nu \qquad (3.8)$$

Die beiden Übergänge bei hohem Feld finden zwischen benachbarten Energieniveaus statt, der dritte Übergang zwischen den beiden äußeren Niveaus. Entsprechend der

Änderung der Spinquantenzahl bezeichnet man das erste Paar als "Δm=1"-Übergänge und den Übergang bei niedrigem Feld als "Δm=2"-Übergang, obwohl eine exakte Quantelung der Magnetquantenzahl m in diesem Fall streng genommen nicht mehr gegeben ist.
Für jede Orientierung des Moleküls im Magnetfeld erhält man drei solcher Übergänge,jeweils bei anderen Magnetfeldern. (Für aromatische Kohlenwasserstoffe liegen diese Absorptionen bei einer Mikrowellenfrequenz von ca. 9 GHz im Bereich zwischen 1000 und 5000 Gauß.) In eingefrorenen Lösungen sind alle Orientierungen gleich wahrscheinlich, so daß man eigentlich eine einzige breite ESR-Absorption erwarten sollte. Es ließ sich jedoch zeigen[32], daß neben einer starken isotropen Absorption bei niedrigem Feld gerade diejenigen Resonanzlinien im ESR-Spektrum erscheinen, die einer Orientierung des Moleküls mit je einer der drei Hauptachsen parallel zum Magnetfeld entsprechen.

Eine typische Mikrowellen-Absorption und die erste Ableitung dieser Kurve, die dem experimentell erhältlichen ESR-Spektrum entspricht, sind in Abb. 3.2 wiedergegeben[36]. Aus den drei Linienpaaren bei hohem Feld, den Δm=1-Übergängen, kann man mit Hilfe der Hamilton-Matrix und der Resonanzbedingung (3.8) die Feinstrukturkonstanten bestimmen[32].
Zwischen den sechs Übergängen und den Feinstrukturkonstanten $D' = D/g\beta$ und $E' = E/g\beta$ bestehen die folgenden

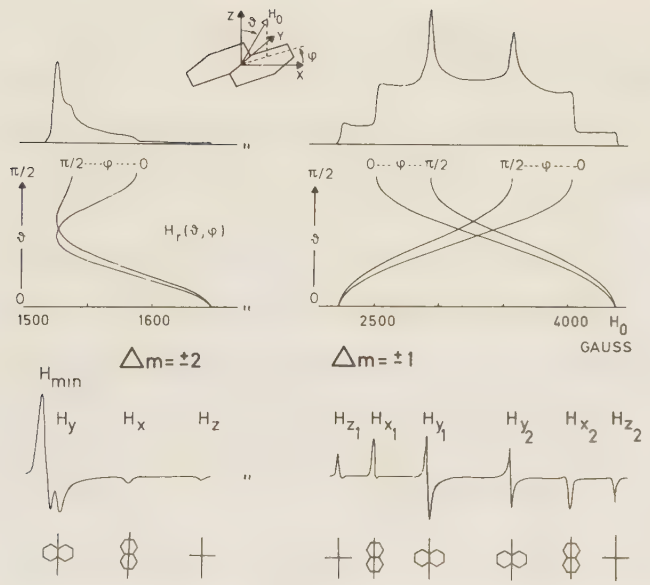


Abb. 3.2: ESR-Absorption von Naphthalin-Molekülen bei verschiedenen Orientierungen im Magnetfeld und die daraus resultierenden ESR-Signale; nach [60].

Zusammenhänge:

$$
\begin{aligned}
H_{x_1}^2 &= (H_o - D' + E')\ (H_o + 2E') \\
H_{x_2}^2 &= (H_o + D' - E')\ (H_o - 2E') \\
H_{y_1}^2 &= (H_o - D' - E')\ (H_o - 2E') \\
H_{y_2}^2 &= (H_o + D' + E')\ (H_o + 2E') \\
H_{z_1}^2 &= (H_o - D')^2 - E'^2 \\
H_{z_2}^2 &= (H_o + D')^2 - E'^2
\end{aligned}
\qquad (3.9)
$$

Dabei ist $H_o = \frac{h\nu}{g\beta}$ das Resonanzfeld für ein freies Elektron.

Man erkennt aus (3.9), daß die Vorzeichen der Nullfeldparameter D und E nicht bestimmt werden können, da diese Größen als Quadrate in den Gleichungen auftreten. Hornig und Hyde[57] haben durch ESR-Messungen an Mischkristallen bei 4.2 K und 1.65 K gezeigt, daß der D-Wert von Naphthalin positiv ist. Der E-Wert wurde dagegen als negativ bestimmt. Die Messungen wurden von de Jong[56] durch Berechnungen bestätigt. Weitere Berechnungen von de Jong[33,56] ergaben für Benzol- und Phenanthren-Derivate sowie für methylsubstituierte Naphthaline ebenfalls immer positive D-Werte und in den meisten Fällen negative E-Werte (Ausnahme z.B. Biphenyl). Soweit in den folgenden Kapiteln 5 bis 7 Vorzeichen von D und E für aromatische Moleküle angegeben sind, beruhen sie auf der oben beschriebenen Korrelation der Berechnungen von de Jong[33,56] mit den Experimenten von Hornig und Hyde[57].

Die Absorptionen bei niedrigem Feld in der Abb. 3.2 stammen von den $\Delta m=2$-Übergängen. Die Übergänge H_x, H_y und H_z in diesem Bereich treten nur unter bestimmten experimentellen Bedingungen im Spektrum auf (Radiofrequenzfeld $\vec{H}_{rf}$ parallel zum äußeren Magnetfeld $\vec{H}$ [20]). Dagegen ist das Signal bei H_{min} auch zu beobachten, wenn das Feld $\vec{H}_{rf}$ wie üblich senkrecht zu $\vec{H}$ liegt. Wegen ihrer geringen Anisotropie ist diese Absorption wesentlich stärker als die der $\Delta m=1$-Übergänge.

Wenn nur die Absorption H_{min} bei niedrigem Feld experimentell zugänglich ist, muß man sich auf die Bestimmung des Parameters D^m beschränken*, den man aus der benutzten Klystron-Frequenz ν und dem Feld H_{min} bestimmen kann[21]:

$$D^m = \sqrt{3\left[\frac{(h\nu)^2}{4} - (g\ \beta\ H_{min})^2\right]} \qquad (3.10)$$

(Zur experimentellen Ermittlung von H_{min} vgl. Kap. 4.6.4.) Diese Größe D^m ist mit den Feinstrukturkonstanten D und E verknüpft[21] durch die Gleichung

$$D^m = \sqrt{D^2 + 3E^2} \qquad (3.11)$$

Durch diese Gleichung wird deutlich, daß auch D^m - ebenso wie D und E - ein Maß für die Dipol-Dipol-Wechselwirkung in einem Molekül ist. Für E = O, d.h. bei dreifacher Axialsymmetrie eines Moleküls, gilt natürlich $|D^m| = |D|$. Aber auch wenn $|E|$ klein ist gegenüber $|D|$, kann man mit Hilfe der D^m-Werte gute Aussagen über die Delokalisierung des konjugierten π-Elektronensystems in einem Triplett-Molekül oder -Komplex machen. Für viele aromatische Moleküle und auch für die meisten bisher untersuchten Komplexe[11,21] ist $|E| \ll |D|$, z.B. für die Komplexe

---

* D^m wird in der Literatur häufig als D^* angegeben. Wegen einer möglichen Verwechslung mit angeregten Zuständen von Donoren D^* wurde hier die Bezeichnung D^m gewählt[18,53].

Benzonitril/N,N-Diäthylanilin und Benzonitril/s-Triazin[11]. In den meisten Fällen kann man deshalb als Näherung $D^m \approx D$ annehmen (s. auch Kap. 7).

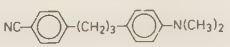
Für einen "reinen" CT-Komplex $^3(A^-D^+)_o$, in dem sich die beiden ungepaarten Triplettelektronen überwiegend in Orbitalen verschiedener Moleküle befinden und daher einen größeren mittleren Abstand haben als in den Komponenten, sind natürlich nach Gl. 3.5 auch die Absolutwerte der Nullfeldparameter klein.
Für "reale" Komplexe $^3(AD)^*$ sind die Absolutwerte der Nullfeldparameter D, E und D^m dann umso kleiner, je mehr die CT-Konfiguration $^3(A^-D^+)_o$ zur Wellenfunktion des Komplex-Triplettzustandes beiträgt.

Die Vorzeichen der Nullfeldparameter eines "reinen" CT-Komplexes $^3(A^-D^+)_o$ sind für ein beliebiges System A/D nicht von vornherein bekannt. Ein Vergleich der Resultate von Hyperfeinstruktur-Messungen von Dalal et al.[19] mit Nullfeldparameter-Bestimmungen von Möhwald und Sackmann[169] ergibt (s. Kap. 5.5), daß zumindest für drei Systeme der Parameter $D(A^-D^+)_o$ ein negatives Vorzeichen hat. Diese Ergebnisse bestätigen Berechnungen von de Jong[33], die für die oben erwähnten Komplexe mit Benzonitril als Akzeptor ebenfalls negative Werte für $D(A^-D^+)_o$ ergaben.

4. Experimentelles

4.1. Konzentrationen

Bekanntlich ist die Bildung von Hetero-Excimeren in Lösung diffusionsbestimmt[37-39]. Bei tieferen Temperaturen wird daher eine Diffusion durch zunehmende Viskosität des Lösungsmittels erschwert[40,41].
Als Beispiel dafür zeigt 1-(4-Cyanophenyl-),3-(4-N,N-dimethylaminophenyl)propan, A(3)D, in dem Lösungsmittel



2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) bei Raumtemperatur fast ausschließlich intramolekulare Hetero-Excimeren-Fluoreszenz. Bei Erniedrigung der Temperatur wird das Zusammendiffundieren von $^1D^*$ und A durch die zunehmende Viskosität des Lösungsmittels erschwert, so daß Monomeren-Emission sichtbar wird. Bei 77 K können schließlich in MTHF nur noch solche Komplexe emittieren, die bereits im Grundzustand vorhanden sind.

Um eine möglichst große Anzahl solcher Grundzustands-Komplexe zu erhalten, kann man bei nicht verketteten Molekülen durch hohe Konzentrationen der Komponenten das Gleichgewicht nach dem Massenwirkungsgesetz zugunsten einer Komplexbildung verschieben[42].
Bei den vorliegenden Experimenten wurde deshalb stets eine Komponente im Überschuß verwendet, um bei 77 K eine Komplex-Phosphoreszenz neben der Monomeren-Phosphoreszenz

zu erhalten.
Versuche mit verschiedenen Donor- und Akzeptor-Konzentrationen in MTHF ergaben, daß 1- bis 2-molare Lösungen des Donors in diesem Lösungsmittel bei einer Akzeptor-Konzentration von $c_A = 10^{-2}$ bis 10^{-3} M keine Monomeren-Phosphoreszenz mehr zeigen.
In einigen Fällen (bei Komplexen mit Benzonitril) wurde der Akzeptor selbst als Lösungsmittel verwendet, da in MTHF die jeweilige Donor-Phosphoreszenz durch Benzonitril nicht wesentlich gelöscht wurde (s. Tab. 5.13).

Eine Variation des Konzentrationsverhältnisses von Akzeptor zu Donor bei einigen Systemen zeigte Änderungen in den Emissionsmaxima um ca. 0.05 eV, die auf eine unterschiedliche Solvatation des Komplexes zurückzuführen sein könnten. Im Rahmen dieser Grenzen stimmen die gefundenen Werte mit bereits bekannten Daten[5] überein.
Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Maximum eines Komplexes verändern sich durch eine Konzentrationsänderung etwa in gleichem Maße. Deshalb bleibt die Energiedifferenz dieser Maxima $\Delta_{ST} = h\nu_c^{max}(fl) - h\nu_c^{max}(ph)$ dabei weitgehend unverändert. Die Streuung dieser Werte wird auf $\pm$ 0.02 eV geschätzt.

4.2. Probenherstellung

Die Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Spektren der Proben wurden in Quarzreagenzgläsern gemessen, die sich in einem

mit flüssigem Stickstoff gefüllten Quarzdewar befanden. Die ESR-Messungen und auch einige optische Messungen wurden in Quarzröhrchen von ca. 4 mm Durchmesser durchgeführt.
Einige Proben wurden nach dem Verfahren Einfrieren, Pumpen, Auftauen (5x) an einer Hochvakuumapparatur entgast und bei einem Endvakuum von etwa 10^{-5} Torr abgeschmolzen. Bei den meisten Messungen wurden die Proben durch Einleiten von Stickstoff sauerstoffarm gemacht. Ein Unterschied in den Emissionsmaxima bzw. den ESR-Signalen bei Anwendung verschiedener Entgasungsmethoden war nicht zu beobachten.

Die optischen Messungen, bei denen die Temperatur variiert wurde, wurden in Küvetten aus 10 x 10 mm- oder 10 x 4 mm-Quarzprofilrohr nach Entgasen am Vakuumpumpstand wie oben beschrieben durchgeführt. Dieses Profilrohr wird im Gegensatz zu herkömmlichen Fluoreszenzküvetten mit plangeschliffenen und geklebten Wänden nur selten durch die beim Aufwärmen eines Lösungsmittelglases auftretende Ausdehnung zerstört.

4.3. Lösungsmittel

Als Lösungsmittel wurde 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) verwendet, weil es bei tiefen Temperaturen ein Glas bildet und die untersuchten Substanzen gut löst. Es wurde jeweils eine Woche unter einer Stickstoffatmosphäre

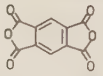
über Kalium unter Rückfluß gekocht, destilliert und in einer Umlaufapparatur ständig über Kalium und unter Stickstoff aufbewahrt. Bei Bedarf wurde jeweils frisches MTHF abdestilliert.

4.4. Substanzen

Die bei den Emissionsmessungen von Komplexen verwendeten Akzeptoren und Donoren sind im folgenden zusammen mit ihren Strukturformeln aufgeführt:

A K Z E P T O R E N

a) Phthalanhydrid und Derivate:

Pyromellithsäuredianhydrid (PMDA) 

Tetrachlorphthalsäureanhydrid (TCPA)

3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid (DCPA)

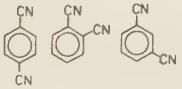
Phthalsäureanhydrid

b) Cyanosubstituierte Benzole:

Tetrafluor-p-dicyanobenzol

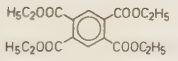
1,2,4,5-Tetracyanobenzol (TCNB)

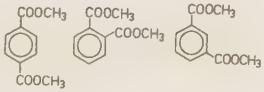
1,3,5-Tricyanobenzol (s-Tricyanobenzol)

p-,o-,m-Dicyanobenzol 

Benzonitril

c) Benzoesäurederivate:

Pyromellithsäuretetraäthylester 

p-,o-*,m-Benzoldicarbonsäure-dimethylester 

Salicylsäuremethylester

Benzoesäuremethylester

D o n o r e n

a) Anilin und Derivate:

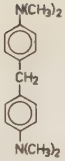
N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin (TMPD)

---

* Ich bedanke mich bei U. Lachmann, der mir destillierten o-Benzoldicarbonsäuredimethylester überließ.

p-Aminophenol*

N,N-Dimethyl-p-anisidin**

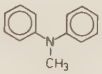
Bis-(p-N,N-dimethylaminophenyl)methan 

N,N-Dimethyl-p-toluidin (DMT)

N,N-Diäthylanilin (DEA)

N,N-Dimethylanilin (DMA)

N-Methylanilin*

N-Methyldiphenylamin*** 

Anilin*

N,N-Dimethyl-p-aminobenzonitril

p-Aminobenzonitril

---

* Ich bedanke mich bei F. Nolting, der gereinigtes p-Aminophenol, N-Methylanilin und Anilin zur Verfügung stellte.

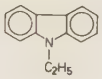
** Für die Synthese der Verbindung N,N-Dimethyl-p-anisidin bedanke ich mich bei Dr. W. Kühnle und seinen Mitarbeitern.

*** Dr. Th. Wolff überließ mir freundlicherweise destilliertes N-Methyldiphenylamin.

b) Methoxysubstituierte Benzole:

p-Dimethoxybenzol

Anisol

c) N-Äthylcarbazol (NEC) 

d) Methylierte Benzole:

Hexamethylbenzol

1,2,4,5-Tetramethylbenzol (Durol)

1,3,5-Trimethylbenzol (Mesitylen)

p-Dimethylbenzol (p-Xylol)

Methylbenzol (Toluol)

Feste Substanzen wurden je nach Schmelzpunkt durch Umkristallisieren, Vakuumsublimation und/oder Zonenschmelzen gereinigt.

Die flüssigen Substanzen Benzonitril, o-Benzoldicarbonsäuredimethylester, Salicylsäuremethylester, Benzoesäuremethylester, N,N-Dimethyl-p-toluidin (DMT), N,N-Diäthylanilin (DEA), N,N-Dimethylanilin (DMA), N-Methyl-

anilin, N-Methyldiphenylamin, Anilin, Anisol und p-Xylol wurden ein- bis zweimal über eine Ringspaltsäule destilliert (HMS 500, theoretische Bodenzahl ca. 80, Fa. Fischer, Bonn). Der Druck wurde so gewählt, daß der Siedepunkt der Substanzen unter 50°C lag. Das Rücklaufverhältnis betrug 200:1 und die Belastung ca. 50 ml/h. Der für DMT, DEA und DMA gaschromatographisch bestimmte Reinheitsgrad war größer als 99,98 %.*

Das kommerziell erhältliche Polyvinylcarbazol (K&K, Probe I) wurde fünfmal durch Zufügen von Methanol aus einer heißen Toluol-Lösung ausgefällt. Die Probe II (M_n = 2627.7, M_w = 37616, MWD = 14.3) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.**

4.5. Beschreibung der benutzten Apparaturen

4.5.1. Fluoreszenz- und Phosphoreszenzmessungen

wurden mit einem schnell registrierenden Spektralphotometer durchgeführt[28]. Die Anregung erfolgte mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (HBO200, Osram) unter Verwendung geeigneter Filterkombinationen (Wellenlängen 313

---

* Für die Durchführung dieser Messungen möchte ich mich bei Dr. W. Kühnle und Frau H. Heins bedanken.

** Für die Zusendung dieses synthetischen PVCa bedanke ich mich bei Dr. G.E. Johnson, Xerox Corp., Webster, USA.

und 365 nm). Zur Trennung von Fluoreszenz und Phosphoreszenz konnte das Anregungslicht mit einer Sektorscheibe zerhackt werden. Die Hell- und Dunkelphasen dauerten jeweils 3 msec. Diese Methode ermöglicht es, Gesamtspektrum und Phosphoreszenzspektrum gleichzeitig zu registrieren. Die Anregung der Probe erfolgte in einem Winkel von 30^{o} von vorn.
Das emittierte Licht wurde über einen Prismen-Monochrometer (Leiss) auf einen Photomultiplier (1P28AV1, RCA bzw. bei den Messungen an Polyvinycarbazol, Kap. 7, 9659QA, EMI) gegeben. Die vom Bildschirm eines Oszillographen photographierten Spektren wurden nicht entsprechend der spektralen Empfindlichkeit des Spektralphotometers korrigiert. Dies führt im langwelligen Bereich zu einer Blauverschiebung der Emissionsmaxima.

4.5.2. Absorptionsspektren wurden mit einem registrierenden Spektralphotometer (Cary 17) bestimmt.

4.5.3. Temperaturabhängige Messungen

Für temperaturabhängige Fluoreszenz-, Phosphoreszenz- und Absorptionsmessungen wurde jeweils ein Kryostat-Einsatz verwendet, der aus einem Dewargefäß mit eingeschmolzenen Quarzfenstern und einem Kupferblock mit Öffnungen für das Meßlicht besteht. Dieser Kupferblock hat oben eine Öffnung für 10 x 10 mm-Küvetten. Er wird durch flüssigen Stickstoff gekühlt, dessen Strom durch

einen Temperaturregler dosiert wird. Die Genauigkeit der Temperaturregelung liegt bei etwa $\pm$ 1 K.

4.5.4. ESR-Messungen

Die Triplett-ESR-Spektren wurden mit einem kommerziellen X-Band-Spektrometer Varian V-4503 registriert; die Magnetfeldmodulation war 100 kHz. Es wurde eine Cavity verwendet (Varian V-4531), in welcher der Magnetfeldvektor der Mikrowelle H_{rf} senkrecht zum äußeren Feld $\vec{H}$ orientiert war und deren Frontplatte aus einem Gitter bestand, durch das UV-Licht oder sichtbares Licht eingestrahlt werden konnte.
Das Magnetfeld wurde mit einem Kernresonanzmeßgerät der Fa. AEG gemessen, die Mikrowellenfrequenz mit einem Zähler (Hewlett-Packard 5245 L) unter Verwendung eines Mikrowellenfrequenz-Converters (2590).
Die Kühlung der Proben auf 90 K erfolgte mittels eines Stickstoffstroms, der in einer Kupferspirale durch flüssigen Stickstoff abgekühlt und in einem Quarzdewar durch die Cavity geführt wurde.

Die Anregung in den Triplettzustand erfolgte mit einer 500 W-Quecksilber-Hochdrucklampe (HBO 500, Osram) unter Verwendung geeigneter Farbgläser und Kantenfilter der Fa. Schott. Falls nicht besonders erwähnt, wurde ein UV-durchlässiges Schwarzglasfilter (2 mm UG 11) verwendet. Die Wärmestrahlung wurde durch ein Wasserbad und ein

Wärmeabsorptionsglas (2 mm KG 4, Schott) absorbiert.

4.6. Ermittlung von Daten, Auswertung

4.6.1. Phosphoreszenz und Triplettenergien

Die Phosphoreszenzspektren der Akzeptoren und Donoren (s. Kap. 5) wurden an 10^{-2}- bis 10^{-5}-molaren Lösungen dieser Moleküle in MTHF bei 77 K gemessen. Aus diesen Phosphoreszenzspektren wurden die Energien E_T der niedrigsten Triplettzustände $^3A^*$ und $^3D^*$ der Komponenten bestimmt, soweit sie nicht aus der Literatur bekannt waren.
Die Triplettenergien der Triphenylamin-Derivate (Kap. 8) wurden entweder der Literatur entnommen (s. Tab. 8.1) oder aus den Phosphoreszenzspektren stark verdünnter Lösungen bestimmt (ca. 10^{-6} M), um den möglichen Einfluß einer Dimerisierung gering zu halten.

4.6.2. Halbstufenpotentiale

Die Reduktions- und Oxidationspotentiale der Komponenten, E_A^{red} bzw. E_D^{ox}, wurden aus zahlreichen Literaturwerten korreliert (siehe [43-50]). Die so erhaltenen Werte, die in den Tabellen 5.1 und 5.2 angegeben sind, gelten in jedem Fall für Messungen gegen eine gesättigte Kalomel-

Elektrode (GKE.) in einem polaren Lösungsmittel wie Acetonitril.

Komplexe mit dem Donor N-Äthylcarbazol (NEC) und einer Reihe von Akzeptoren (siehe Tab. 5.3 - 5.11, 5.14 - 5.16) zeigen ebenso wie Komplexe mit dem Akzeptor Tetracyanobenzol (TCNB) und einer Reihe von Donoren (siehe Tab. 5.8) in einer Auftragung der Energien der Fluoreszenzmaxima gegen $E_D^{ox} - E_A^{red}$ (Abb. 5.1) größere Energien relativ zu anderen Systemen mit vergleichbaren Werten für $E_D^{ox} - E_A^{red}$.
Man kann deshalb vermuten, daß das Oxidationspotential von NEC und das negative Reduktionspotential von TCNB zu klein sind. Für Komplexe mit den Donoren Anisol und p-Dimethoxybenzol kann man auf gleiche Weise aus zu kleinen Energien der Fluoreszenzmaxima auf möglicherweise zu große Literaturwerte für die Oxidationspotentiale dieser Donoren schließen (siehe Tab. 5.4 - 5.17).

4.6.3. Abklingkurven

Die in der Tab. 5.20 angegebenen Lebensdauern von Triplett-Komplexen können nur als Näherungswerte betrachtet werden, da die Abklingkurven der Komplex-Phosphoreszenz im Gegensatz zu denen der Komponenten erst im unteren Teil ein exponentielles Verhalten zeigen. Aus diesem Teil der Kurve wurde die Lebensdauer τ'_{ph} bestimmt.

Das schnelle Abklingen der Phosphoreszenz direkt nach dem Abschalten des Anregungslichts wurde von Nagakura und Mitarbeitern auf eine bimolekulare Löschung der Komplex-Phosphoreszenz zurückgeführt [51,52]. In Einkristallen des Komplexes TCNB/Biphenyl lassen sich die Abklingkurven der verzögerten Emission jedoch als Summe von Exponentialfunktionen beschreiben[18,53]. Welcher Mechanismus in den Komplexen vorliegt, die in dieser Arbeit untersucht wurden, kann aufgrund der jetzigen Ergebnisse nicht geklärt werden.

4.6.4. ESR-Spektren

Die ESR-Spektren wurden,wie üblich, als erste Ableitung der ESR-Absorption registriert.
Zur Bestimmung der D^m-Werte aus den $\Delta m=2$-Übergängen eines Spektrums wurde die Beziehung

$$D^m = \sqrt{3\left[\frac{(h\nu)^2}{4} - (g\beta H_{min})^2\right]} \qquad (4.1)$$

verwendet[30] (s. Gl. 3.10).
Der g-Faktor wurde als isotrop angenommen (g = 2.0023). H_{min} wurde bestimmt nach der von Kottis und Lefebvre[54] ermittelten Beziehung

$$H_{min} = H_o + 0.45 \cdot \Delta H_o, \qquad (4.2)$$

wobei H_o das Maximum der ersten Ableitung der ESR-Absorption ist und ΔH_o die Differenz zwischen H_o und dem ersten Null-

punkt dieser Ableitung (s. Abb. 4.1).

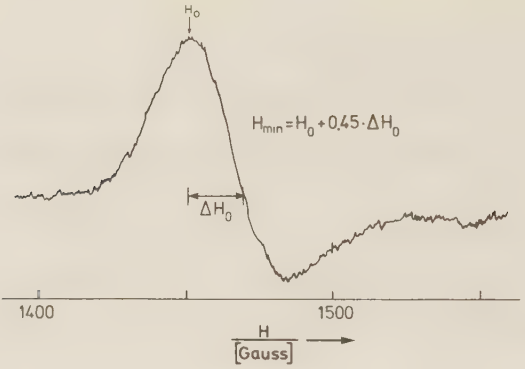


Abb. 4.1: Bestimmung des Feldes H_{min} [54] aus dem Δm=2-Spektrum von N-Methylanilin in MTHF bei 90 K (ν = 9230.6 MHz)

Das Magnetfeld H_{min} wurde jeweils aus mindestens fünf Spektren des Δm=2-Übergangs bestimmt. Zusammen mit jedem Spektrum wurde die Klystronfrequenz ν gemessen. Die Streuung der auf diese Weise bestimmten D^m-Werte war kleiner als 0.001 cm^{-1}.

Die ESR-Spektren im Δm=1-Bereich wurden auf die von Wasserman[32] beschriebene Weise ausgewertet. Die starke Absorption beim Feld H_o, die auch nach Abschalten des Lichtes bleibt, ist auf Radikale zurückzuführen, die durch Photolyse des Lösungsmittels entstehen[31,32].

5. Optische und ESR-spektroskopische Untersuchungen von Komplexen im Singlett- und Triplettzustand in MTHF bei 77 K bzw. 90 K

5.1. Singlett-Komplexe

Für eine große Anzahl von Hetero-Excimeren $^1(A^-D^+)$ in Lösung bei Raumtemperatur lassen sich die Energien der Fluoreszenzmaxima $h\nu_c^{max}(fl)$ mit den Differenzen der Halbstufenpotentiale $E_D^{ox}-E_A^{red}$ korrelieren[27,28]:

$$h\nu_c^{max}(fl) = E_D^{ox} - E_A^{red} + \Delta'. \qquad (5.1)$$

Von Krebs[21] wurden einige aus der Literatur entnommene Fluoreszenzmaxima von Komplexen mit den Akzeptoren PMDA, TCPA und TCNB in Diäthyläther/Isopentan bei 77 - 83 K ebenfalls gegen die Differenz $E_D^{ox}-E_A^{red}$ aufgetragen (Strukturformeln siehe Kap. 4.4). Auch dort ergab sich für jeden Akzeptor mit einer Reihe von Donoren eine lineare Korrelation zwischen $h\nu_c^{max}(fl)$ und $E_D^{ox}-E_A^{red}$. Für aromatische Amine als Donoren existiert eine derartige Auftragung jedoch bisher nicht.
Für Komplexe mit aromatischen Aminen und auch mit einer Reihe weiterer Donoren wurden deshalb die Fluoreszenzmaxima (und die Phosphoreszenzmaxima) bei 77 K in MTHF gemessen.

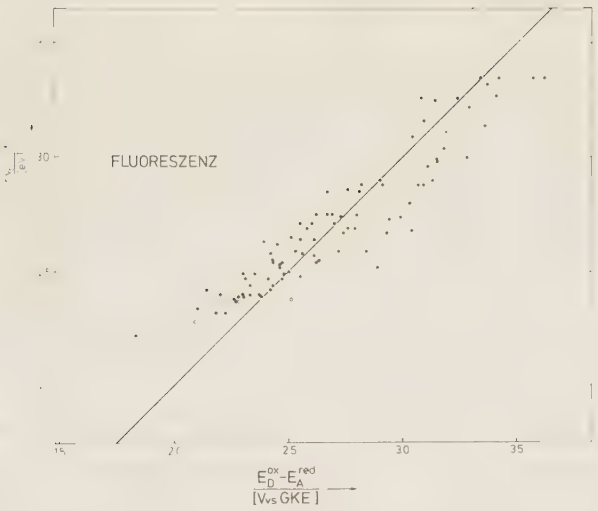
Die Daten sind in den Tabellen 5.3 bis 5.19 (am Schluß

dieses Kapitels, S. 9 3 ff) zusammengefaßt. Diese Tabellen enthalten jeweils die Daten von Komplexen mit einem bestimmten Akzeptor und drei Gruppen von Donoren (amino-, methoxy- und methylsubstituierte Benzole), die nach den Oxidationspotentialen geordnet sind. Die Halbstufenpotentiale der Komponenten sind zusammen mit anderen Daten in den Tabellen 5.1 und 5.2 zu finden (s.S.91 u. 92). Die Akzeptoren der Tabellen 5.3 bis 5.6 sind Phthalanhydrid-Derivate, diejenigen der Tabellen 5.7 bis 5.13 cyanosubstituierte Benzole; die Tabellen 5.14 bis 5.19 schließlich enthalten Komplexe mit carbomethoxy- bzw. carboäthoxysubstituierten Benzolen. Innerhalb jeder Gruppe von Akzeptoren sind die Tabellen nach den Reduktionspotentialen geordnet.
Soweit die Reduktionspotentiale der Literatur entnommen werden konnten* (siehe Kap. 4.6.2), sind die Differenzen $E_D^{ox}-E_A^{red}$ in den Tabellen ebenfalls angegeben.

In der Abb. 5.1 sind wie in den oben erwähnten Arbeiten[21,27,28] die Energien der Komplex-Fluoreszenzmaxima für die in den Tabellen 5.3 - 5.19 angegebenen Systeme bei 77 K in MTHF gegen $E_D^{ox} - E_A^{red}$ aufgetragen.

---

* Für die Moleküle 3,6-Dichlorphthalanhydrid, Tetrafluor-p-dicyanobenzol und Pyromellithsäuretetraäthylester sind keine Reduktionspotentiale bekannt. Komplexe mit diesen Akzeptoren wurden daher bei den folgenden energetischen Betrachtungen nicht berücksichtigt.



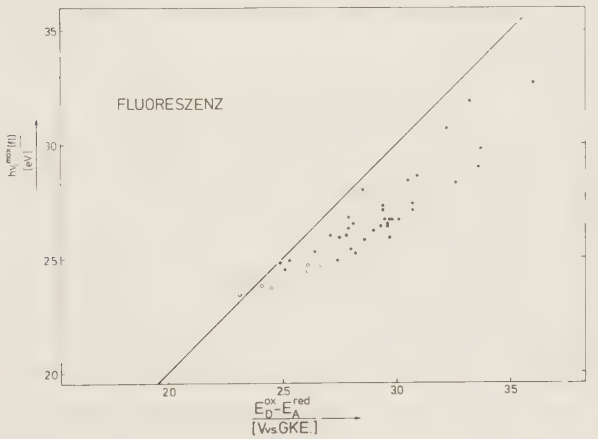


Abb. 5.1: Fluoreszenz-Maxima $h\nu_c^{max}(fl)$ (in MTHF bei 77 K) für Komplexe mit Phthalanhydrid-Derivaten und cyanosubstituierten Benzolen (oben) bzw. carbomethoxysubstituierten Benzolen (unten) als Funktion der Differenz $E_D^{ox}-E_A^{red}$. Die Daten sind in den Tabellen 5.3, 5.4, 5.6, 5.8-5.13 sowie in den Tabellen 5.15-5.19 zu finden. Die eingezeichneten Geraden entsprechen der Gleichung $h\nu_c^{max}(fl)=E_D^{ox}-E_A^{red}$. Bei den durch Kreise gekennzeichneten Systemen konnte keine Komplex-Phosphoreszenz nachgewiesen werden.

Die Gleichung 5.1 hat also nicht nur Gültigkeit für Hetero-Excimeren in unpolaren Lösungsmitteln bei Raumtemperatur, sondern auch für Komplexe in Gläsern organischer Lösungsmittel wie MTHF bei 77 K. Das bedeutet, daß die in dieser Arbeit untersuchten Singlettkomplexe bei 77 K ebenfalls als Ladungsübertragungskomplexe $^1(A^-D^+)$ angesehen werden können, wobei die Beimischung von lokal angeregten Zuständen keine entscheidende Rolle spielt. Auch eine Destabilisierung des Singlettkomplexes durch Wechselwirkung des CT-Zustandes $^1(A^-D^+)_o$ mit dem Grundzustand $^1(AD)_o$ (s. Kap. 2.2) ist, wie sich aus der Abb. 5.1 entnehmen läßt, für Komplexe mit $E_D^{ox} - E_A^{red} > 2.1$ V nur gering.

Aus der Abbildung 5.1 geht weiter hervor, daß die Fluoreszenzmaxima von Komplexen mit $E_D^{ox} - E_A^{red} < 2.1$ V bei relativ höheren Energien liegen als die Fluoreszenz-Maxima der übrigen Komplexe, d.h. oberhalb der eingezeichneten Geraden $h\nu_c^{max} = E_D^{ox} - E_A^{red}$; $\Delta' = 0$. Diese Verschiebung der Fluoreszenz-Maxima kann außer auf eine mögliche Destabilisierung der Singlett-Komplexe durch Wechselwirkung von $^1(A^-D^+)_o$ mit dem Grundzustand $^1(AD)_o$ vermutlich vor allem auf die Nichtlinearität der Photomultiplier-Empfindlichkeit zurückgeführt werden (s. Kap. 4.5.1).

In dieser Arbeit sollen in erster Linie die Eigenschaften von Triplettkomplexen betrachtet werden. Für die eben erwähnten Komplexe mit $E_D^{ox} - E_A^{red} < 2.1$ V wurde jedoch

mit nur einer Ausnahme (TCNB/NEC), $E_D^{ox} - E_A^{red} = 1.83$ V) keine Phosphoreszenz gefunden. Deshalb kann eine Destabilisierung der Singlettkomplexe durch Wechselwirkung von $^1(A^-D^+)_o$ mit dem Grundzustand $^1(AD)_o$ im Folgenden für Komplexe mit Phosphoreszenz vernachlässigt werden:

$$^1U_{dest} \approx 0 \qquad (5.2)$$

5.2. Triplett-Komplexe

5.2.1. Phosphoreszenz

In der Abb. 5.2 sind die Lumineszenzspektren (A) von drei A/D-Systemen mit verschiedenen Werten für $E_D^{ox} - E_A^{red}$ in MTHF bei 77 K gezeigt. Außer der Komplex-Fluoreszenz ist bei diesen Systemen eine langlebige Emission zu beobachten, die aus dem Komplex-Triplettzustand stammt. Der Anteil der Phosphoreszenz (B) am Gesamt-Lumineszenzspektrum ist ebenfalls eingezeichnet. Diese Phosphoreszenz liegt entweder bei gleichen Energien oder rotverschoben gegenüber der Komplex-Fluoreszenz.

Die Abb. 5.3 zeigt eine Auftragung der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzmaxima gegen die Differenzen $E_D^{ox} - E_A^{red}$ für zwei Reihen von Komplexen, und zwar mit m-Dicyanobenzol und Benzonitril als Akzeptoren. Aus diesen Zeichnungen sieht man zunächst, daß sich die Fluoreszenz-

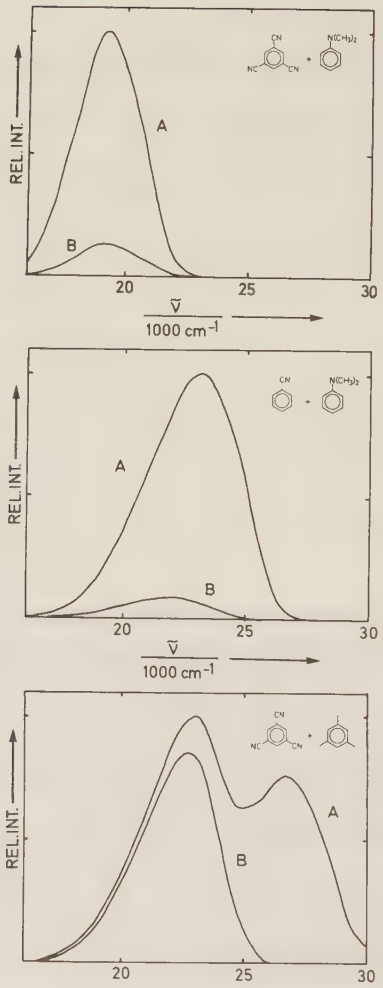


Abb. 5.2: Lumineszenz- (A) und Phosphoreszenz-Spektren (B) der Systeme s-Tricyanobenzol/DMA ($c_A = 4 \cdot 10^{-3}$M, c_D = 1 M in MTHF), Benzonitril/DMA (Volumenverhältnis 1:1) und s-Tricyanobenzol/Mesitylen ($c_A \approx 10^{-2}$M, $c_D \approx$ 1 M in MTHF) bei 77 K; Anregung mit 365 nm (oben) bzw. 313 nm (Mitte und unten). Die Energie der CT-Komplexe nimmt von oben nach unten zu ($E_D^{ox} - E_A^{red}$ = 2.28 eV, 3.13 V und 3.37 V).

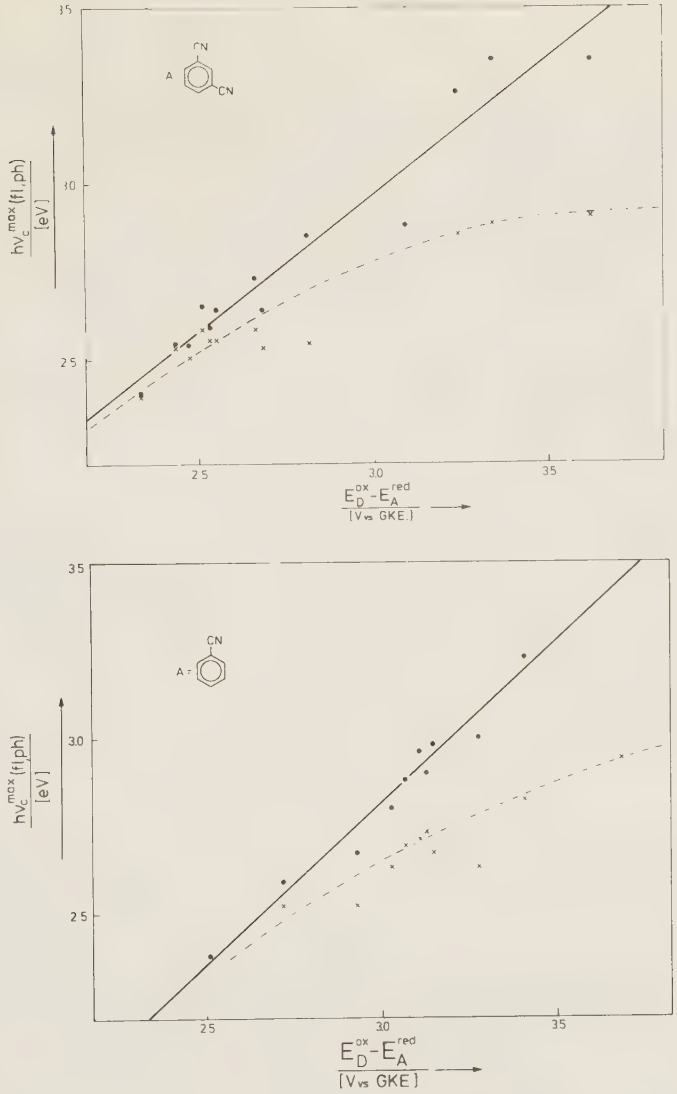


Abb. 5.3: Fluoreszenz- (·) und Phosphoreszenz-Maxima (x) (in MTHF bei 77 K) von Komplexen mit dem Akzeptor m-Dicyanobenzol (oben) bzw. Benzonitril (unten) und verschiedenen Donoren als Funktion von $E_D^{ox} - E_A^{red}$ (Daten s. Tab. 5.12 und 5.13). Die Geraden wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt. Sie haben die Steigung 0.77 bzw. 0.93.

maxima, wie im Abschnitt 5.1 beschrieben, gut durch die jeweils eingezeichnete Gerade beschreiben lassen. Bei kleinen Werten von $E_D^{ox} - E_A^{red}$ sind $h\nu_c^{max}(fl)$ und $h\nu_c^{max}(ph)$ für jeweils ein System etwa gleich. Je größer $E_D^{ox} - E_A^{red}$ jedoch wird, desto mehr weichen die Phosphoreszenzmaxima der Komplexe von den Fluoreszenzmaxima ab, d.h. desto größer wird die Energiedifferenz $\Delta_{ST} = h\nu_c^{max}(fl) - h\nu_c^{max}(ph)$. Δ_{ST} ist also eine Funktion von $E_D^{ox} - E_A^{red}$.

Aus Abb. 5.4 kann man im Vergleich mit Abb. 5.1 erkennen, daß dieses abweichende Verhalten der Phosphoreszenzmaxima relativ zu den Fluoreszenzmaxima bei größeren Werten von $E_D^{ox} - E_A^{red}$ nicht nur für die Komplexreihen mit Benzonitril und m-Dicyanobenzol (Abb. 5.3), sondern für alle untersuchten Komplexe gilt.

Für große Werte von $E_D^{ox} - E_A^{red}$ streben die Phosphoreszenzmaxima einem oberen Grenzwert zu. Diese obere Energie-Grenze für eine Phosphoreszenz wird durch den energetisch niedrigsten lokal angeregten Triplettzustand bestimmt. Man sieht in jedem Fall eine Komplex-Phosphoreszenz, die entweder bei kleineren Energien liegt als die Monomeren-Phosphoreszenz oder dieser Emission gleicht. Während also die Fluoreszenz der untersuchten Systeme in MTHF bei 77 K - ebenso wie in n-Hexan bei Raumtemperatur[27,28] - in erster Linie von den Halbstufenpotentialen der Komponenten abhängt, wird die Phosphoreszenz

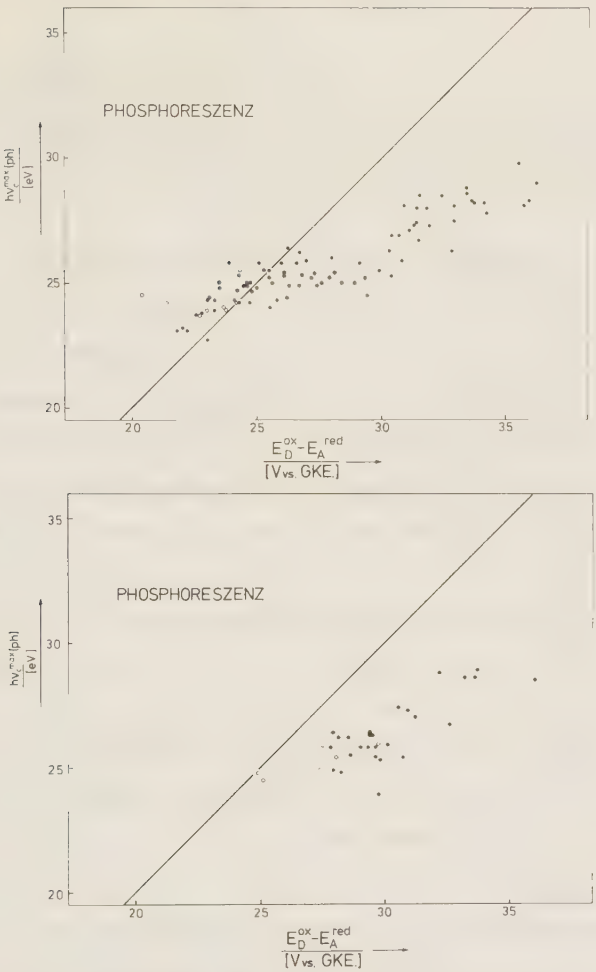


Abb. 5.4: Phosphoreszenz-Maxima $h\nu_c^{max}$(ph) (in MTHF bei 77 K) für Komplexe mit Phthalanhydrid-Derivaten und cyanosubstituierten Benzolen (oben) bzw. mit carbomethoxysubstituierten Benzolen (unten) als Funktion der Differenz $E_D^{ox} - E_A^{red}$. Die Daten sind in den Tabellen 5.3, 5.4, 5.6, 5.8 - 5.13 sowie in den Tabellen 5.15 - 5.19 zu finden. Die eingezeichneten Geraden entsprechen der Gleichung $h\nu_c^{max}$(ph) = $E_D^{ox} - E_A^{red}$. Komplexe mit gleichem Fluoreszenz- und Phosphoreszenzmaximum sind durch Kreise gekennzeichnet.

der Triplettkomplexe mehr oder weniger stark von den molekularen Eigenschaften der Komponenten bestimmt, insbesondere von deren Triplettenergien.

Die oben diskutierte Zunahme der Energiedifferenzen Δ_{ST} mit wachsenden Werten von $E_D^{ox} - E_A^{red}$ kann man erklären durch das Auftreten einer Stabilisierung des emittierenden Triplettzustandes infolge Wechselwirkung zwischen dem ungestörten CT-Zustand $^3(A^-D^+)_o$ und den lokal angeregten Zuständen $^3(\overset{*}{A}D)_o$ bzw. $^3(A\overset{*}{D})_o$. Diese Stabilisierung $^3U_{stab}$ ist umso größer, je kleiner die Differenz zwischen der Energie des niedrigsten lokal angeregten Triplettzustandes und der (berechneten) Energie von $^3(A^-D^+)_o$ ist (s. Kap. 2.2, Gl. (2.2)).

Für Singlettkomplexe $^1(A^-D^+)$ ist eine ähnliche Wechselwirkung mit lokal angeregten Zuständen und auch eine Wechselwirkung mit dem Grundzustand $^1(AD)_o$ kaum vorhanden (s. Kap. 5.1).
Die experimentell leicht zugängliche Energiedifferenz Δ_{ST} zwischen dem Komplex-Fluoreszenz- und dem Komplex-Phosphoreszenzmaximum wird deshalb unter dieser Voraussetzung nur durch die Wechselwirkung zwischen dem CT-Zustand $^3(A^-D^+)_o$ und den lokal angeregten Zuständen $^3(\overset{*}{A}D)_o$ bzw. $^3(A\overset{*}{D})_o$ hervorgerufen. Daher gilt

$$\Delta_{ST} = h\nu_c^{max}(fl) - h\nu_c^{max}(ph) \approx {}^3U_{stab} \,. \qquad (5.3)$$

5.2.2. Bestimmung von Δ und β

Nach Gl. (2.2) kann $\Delta_{ST} \approx {}^3U_{stab}$ beschrieben werden[3] durch

$$\Delta_{ST} \approx {}^3U_{stab} = \sqrt{\frac{(E_T - {}^3E_{CT})^2}{4} + \beta^2} - \frac{E_T - {}^3E_{CT}}{2} \qquad (5.4)$$

Dabei ist E_T die Energie des niedrigsten lokal angeregten Triplettzustandes, ${}^3E_{CT}$ die Energie des CT-Triplettzustandes ${}^3(A^-D^+)_o$ und $\beta = \langle {}^3(A^-D^+)_o | \mathcal{H} | {}^3(\overset{*}{A}D)_o \rangle$ bzw. $\langle {}^3(A^-D^+)_o | \mathcal{H} | {}^3(A\overset{*}{D})_o \rangle$ das Matrixelement, welches die Wechselwirkung zwischen diesen Zuständen beschreibt (s. Kap. 2.2).

Entsprechend dieser Gleichung (5.4) sollten sich die Energiedifferenzen Δ_{ST} der untersuchten Komplexe mit den Energiedifferenzen $E_T - {}^3E_{CT}$ korrelieren lassen, falls die untersuchten Komplexe sich nicht zu stark in den Matrixelementen β unterscheiden.

Nach Gleichung (2.5), ${}^3E_{CT} = E_D^{ox} - E_A^{red} + \Delta$, hängt ${}^3E_{CT}$ linear von der Differenz der Halbstufenpotentiale $E_D^{ox} - E_A^{red}$ ab. Die Größe von Δ muß jedoch noch ermittelt werden, so daß eine direkte Auftragung der Werte für Δ_{ST} als Funktion von $E_T - {}^3E_{CT}$ (oder ${}^3E_{CT} - E_T$) nicht möglich ist. Die experimentell bestimmten Werte für Δ_{ST} wurden deshalb in der Abb. 5.5 als Funktion der leicht bestimmbaren Differenzen $E_D^{ox} - E_A^{red} - E_T$ ($\Delta = 0$) aufgetragen (Daten s. Tab. 5.3, 5.4, 5.6, 5.8 - 5.13).

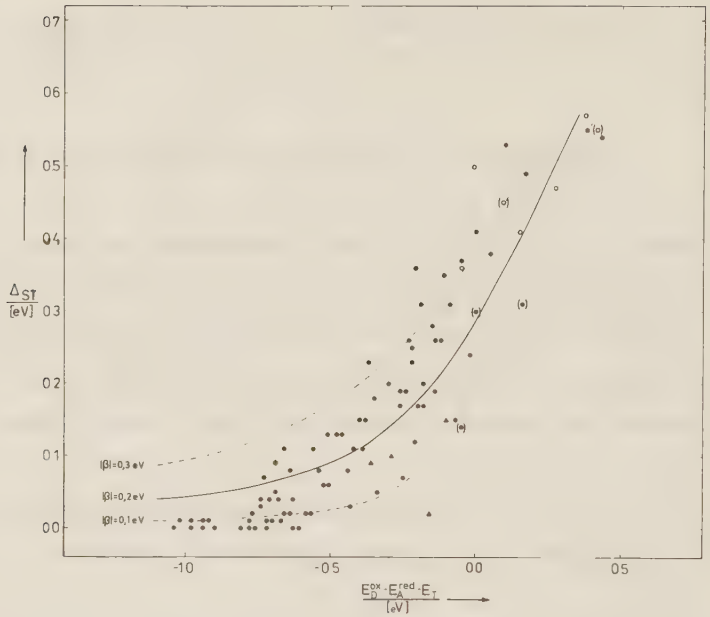


Abb. 5.5: Energiedifferenzen $\Delta_{ST} = h\nu_c^{max}(fl) - h\nu_c^{max}(ph)$ als Funktion von $E_D^{ox} - E_A^{red} - E_T$ (Daten s. Tab. 5.3, 5.4, 5.6, 5.8 - 5.13). Die Parabeln wurden berechnet nach Gl. 5.5 mit $^3E_{CT} = E_D^{ox} - E_A^{red} + 0.15eV$ und $|\beta| = 0.2 \pm 0.1$ eV.
Systeme mit strukturierter Phosphoreszenz wurden durch Kreise gekennzeichnet. Komplexe mit den Donoren Anisol und p-Dimethoxybenzol, für die wahrscheinlich ein zu kleines Oxidationspotential angegeben ist (s. Kap. 4.6.2), sind durch ▲ markiert. In einigen Fällen war aufgrund geringer Intensität das Fluoreszenzmaximum oder wegen einer Struktur das Phosphoreszenzmaximum nicht genau zu bestimmen. Die entsprechenden Werte für Δ_{ST} sind eingeklammert.

In dieser Abb. 5.5 wird gezeigt, daß sich die Energiedifferenzen Δ_{ST} beschreiben lassen durch eine nach Gleichung (5.4) berechnete Parabel mit den Parametern

$$^3E_{CT} = E_D^{ox} - E_A^{red} + 0.15 \text{ eV} \quad (\Delta = 0.15 \text{ eV})$$

$$|\beta| = 0.2 \pm 0.1 \text{ eV} \qquad (5.5)$$

Die Tatsache, daß eine Korrelation der Werte für Δ_{ST} mit den Differenzen $^3E_{CT} - E_T$ möglich ist, kann andererseits als Rechtfertigung für die Annahme angesehen werden, daß das Matrixelement β für die untersuchten Systeme vergleichbar groß ist.

Im Abschnitt 5.5 wird die oben durchgeführte Bestimmung von $^3E_{CT}$ (Δ) und $|\beta|$ mit Hilfe von ESR-Daten erhärtet. Zur Diskussion dieser Daten sei auf den Abschnitt 5.6 verwiesen.

5.3. Lebensdauern von Triplettkomplexen

Um außer aus der spektralen Lage der Phosphoreszenz weitere Informationen über die Eigenschaften von Triplettkomplexen zu erhalten, wurden in einigen Fällen die Phosphoreszenz-Abklingkurven gemessen.
In der Tab. 5.20 sind die daraus erhaltenen Lebensdauern τ'_{Ph} von Triplettkomplexen mit aminosubstituierten Benzolen

und p-Dimethoxybenzol als Donoren aufgeführt.* Trägt man diese Lebensdauern gegen die Phosphoreszenzmaxima $h\nu_c^{max}(ph)$ als Maß für die Energie der Triplettkomplexe auf (s. Abb. 5.6), so findet man, daß die Lebensdauern umso kleiner sind, je kleiner $h\nu_c^{max}(ph)$ ist.

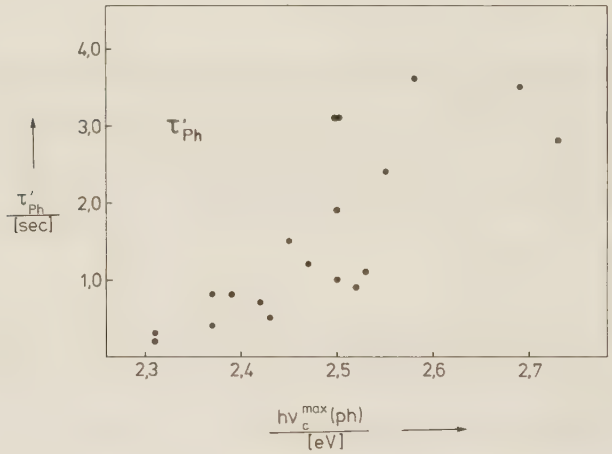


Abb. 5.6: Phosphoreszenz-Lebensdauern τ'_{Ph} als Funktion der Phosphoreszenz-Maxima $h\nu_c^{max}(ph)$. Daten s. Tab. 5.20.

---

* Die Lebensdauern dieser Komplexe können nur als Näherungswerte betrachtet werden, da die Abklingkurven der Komplex-Phosphoreszenzen erst im unteren Teil ein exponentielles Verhalten zeigen (s. Kap. 4.6.3).

Eine ähnliche Abhängigkeit der Phosphoreszenz-Lebensdauer von der Komplexenergie wurde auch von Nagakura und Mitarbeitern[7,12,13] gefunden, und zwar nur für Komplexe mit mehr als 50 % Ladungsübertragungscharakter (wie bei den hier untersuchten Systemen, s. Tab. 5.23), d.h. nur für Komplexe mit $^3E_{CT} < E_T$.
Ist $^3E_{CT} > E_T$, d.h. hat man es im wesentlichen mit gestörten lokal angeregten Zuständen zu tun, so sind die Lebensdauern der Komplexe dagegen nur wenig kleiner als die Lebensdauer des jeweils niedrigsten lokal angeregten Triplettzustandes[7,12,13].

Da für Komplexe mit kleiner Energie ($^3E_{CT} << E_T$) auch Δ_{ST} sehr klein ist (Δ_{ST} = 0.00 bis 0.02 eV), kann die Lebensdauer des Triplettzustandes in solchen Fällen außer durch Phosphoreszenz und strahlungslosen Übergang zum Grundzustand $^1(AD)$ auch durch thermische Bevölkerung des angeregten Komplex-Singlettzustandes $^1(A^-D^+)$ aus dem Triplettzustand verkürzt werden. Dieser Prozeß führt dann zu einer verzögerten Komplex-Fluoreszenz vom sogenannten E-Typ[55].
Für das System p-Dicyanobenzol/DEA in MCH bei Raumtemperatur wurde ein solcher Mechanismus von Beens und Weller angenommen[8].
Eine Unterscheidung zwischen einer Phosphoreszenz und einer verzögerten Fluoreszenz kann bei sehr kleinen Werten von Δ_{ST} nicht getroffen werden.

Nach den vorliegenden Ergebnissen wird die Lebensdauer der

verzögerten Komplexemission bei niedrigen Energien häufig so klein, daß nur noch eine kurzlebige Fluoreszenz zu beobachten ist ($\tau' < 10^{-3}$ sec, s. Kap. 4.5.1). Der Komplex mit der niedrigsten Energie, für den noch eine längerlebige Emission beobachtet werden konnte ($\tau' > 10^{-3}$ sec, siehe oben), wird von dem Akzeptor TCNB und dem Donor NEC gebildet ($E_D^{ox} - E_A^{red} = 1.83$ V*). Δ_{ST} ist in diesem Fall gleich 0.00 eV, und das Emissionsmaximum liegt bei 2.22 eV. Alle weiteren Komplexe, für die eine langlebige Emission gemessen wurde, haben Fluoreszenzmaxima, die bei höheren Energien liegen als 2.3 eV ($E_D^{ox} - E_A^{red} > 2.1$ V).

Diese Energie (Fluoreszenzmaximum 2.2 bis 2.3 eV) ist also bei den hier untersuchten Systemen die untere Grenze für die Beobachtung einer Komplex-Phosphoreszenz oder verzögerten Fluoreszenz.

Für Komplexe mit kleinerer Energie wurde zwar eine Fluoreszenz, aber keine langlebige Emission beobachtet. Dies ist wahrscheinlich auf eine schnelle Desaktivierung des Triplettzustandes (Lebensdauer $\tau' < 10^{-3}$ sec) durch verstärkten strahlungslosen Übergang zum Grundzustand ^{1}(AD) zurückzuführen.

---

* Sowohl das Oxidationspotential von NEC als auch das negative Reduktionspotential von TCNB sind allerdings vermutlich zu niedrig (s. Kap. 4.6.2), so daß dieser Wert $E_D^{ox} - E_A^{red}$ zu klein sein kann.

5.4. ESR-spektroskopischer Nachweis von Komplexen im Triplettzustand; D^m-Werte als Funktion der Komplexenergie

5.4.1. ESR-Spektren im $\Delta m = 2$- und $\Delta m = 1$-Bereich für Triplettkomplexe mit Ladungsübertragung

Wie bereits in Kap. 3.3 erläutert wurde, ist die Bestimmung der Nullfeldparameter eines Triplettzustandes ein wichtiges Mittel, um Aufschluß über die Elektronenverteilung in dem betreffenden Molekül oder Molekülkomplex zu erhalten.

Es wurden deshalb die ESR-Spektren im $\Delta m=2$-Bereich für über 30 Akzeptor/Donor-Komplexe aufgezeichnet. Einige von ihnen sind in den Abbildungen 5.7 bis 5.9 wiedergegeben.

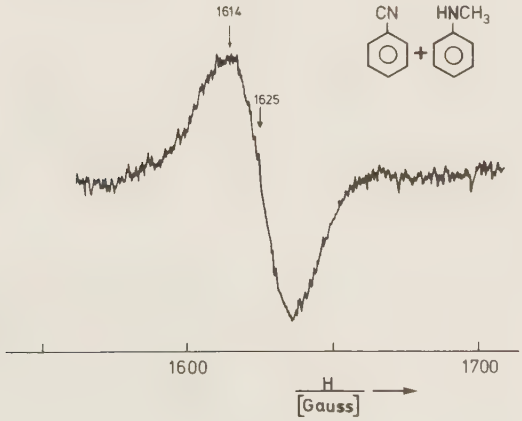


Abb. 5.7: $\Delta m=2$-Spektrum für den Komplex Benzonitril/N-Methylanilin in MTHF bei 90 K (ν = 9229.7 MHz).

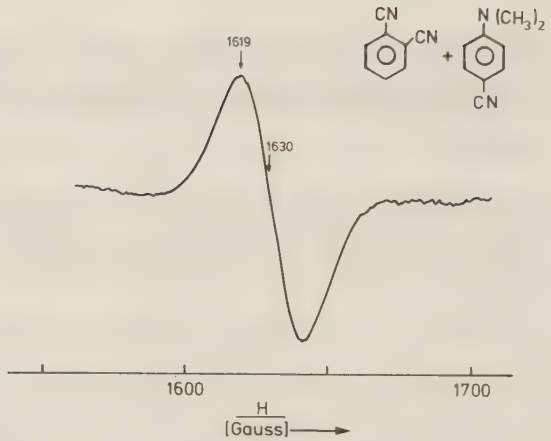


Abb. 5.8: Δm=2-Spektrum für den Komplex o-Dicyanobenzol/ N,N-Dimethyl-p-aminobenzonitril in MTHF bei 90 K (ν = 9225.8 MHz).

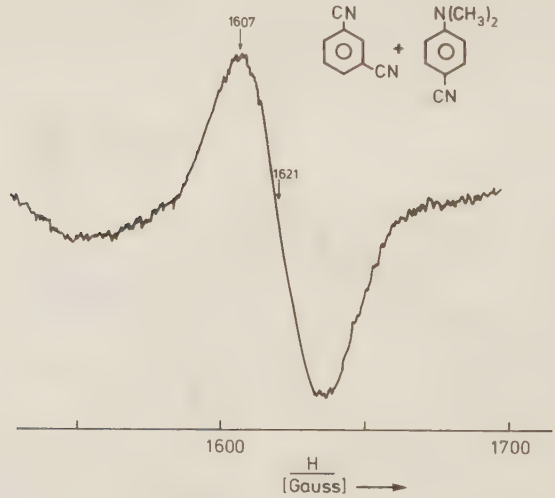


Abb. 5.9: Δm=2-Spektrum für den Komplex m-Dicyanobenzol/ N,N-Dimethyl-p-aminobenzonitril in MTHF bei 90 K (ν = 9224.7 MHz).

Die Klystronfrequenzen ν, die Magnetfeldstärken H_{min} und die daraus berechneten D^m-Werte sind in der Tabelle 5.21 zu finden. Soweit die D^m-Werte der Komponenten nicht der Literatur zu entnehmen waren, wurden sie ebenfalls bestimmt (s. Tab. 5.22).

Wegen des ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnisses der $\Delta m=1$-Übergänge war die direkte Bestimmung der Parameter D und E für die in dieser Arbeit untersuchten Komplexe von A/D-Systemen mit dem verwendeten ESR-Spektrometer nur in einem Fall möglich. Die $\Delta m=1$-Übergänge dieser Komplexe sind um einen Faktor 10 bis 100 schwächer als z.B. die $\Delta m=1$-Übergänge von Naphthalin- oder Triphenylamin-Derivaten, über die in den Kapiteln 6 bzw. 8 berichtet wird, da die stationäre Konzentration an Triplettzuständen für die untersuchten CT-Komplexe nur klein ist.
Das Spektrum des Komplexes o-Dicyanobenzol/p-Dimethoxybenzol - das einzige System, für welches ein $\Delta m=1$-Übergang gemessen werden konnte - ist in der Abb. 5.10 gezeigt. Für das $\Delta m=2$-Signal dieses Komplexes wurde die gleiche Abklingzeit gemessen wie für die Phosphoreszenz ($\tau'_{ESR} = \tau'_{Ph} = 1.1$ sec, s. Tab. 5.20). Aus dem inneren Linienpaar (3108 G und 3449 G) wurden die Feinstrukturkonstanten D und E ermittelt:

$$|D| = 0.0481 \text{ cm}^{-1}$$
$$|E| = 0.0054 \text{ cm}^{-1} \qquad (5.6)$$

Der aus diesen Daten nach Gleichung (3.11) $D^m = \sqrt{D^2+3E^2}$

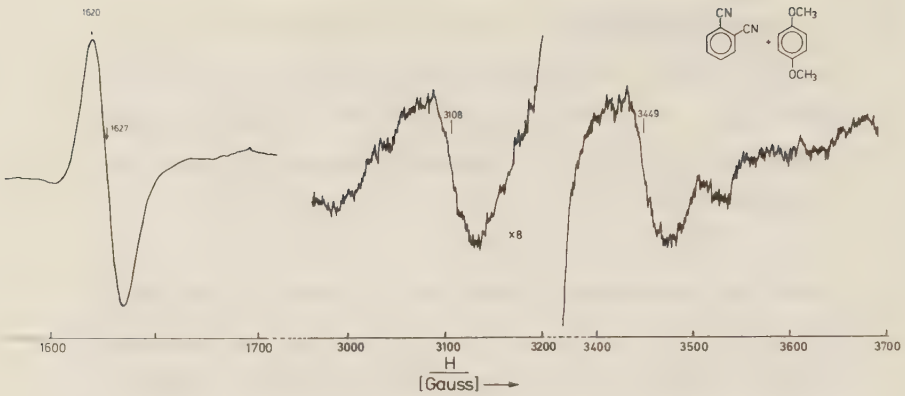


Abb. 5.10: Triplett-ESR-Spektrum für den Komplex o-Dicyanobenzol/p-Dimethoxybenzol in MTHF bei 90 K (ν = 9232.6 MHz für den Δm=2-Übergang, ν = 9223 MHz für den Δm=1-Übergang).

berechnete D^m-Wert (D^m = 0.0490 cm^{-1}) stimmt mit dem aus dem Δm=2-Übergang bestimmten Wert (D^m = 0.0450 cm^{-1}) gut überein.

5.4.2. D^m-Werte als Funktion der Komplexenergie

Nach den Ausführungen in Abschnitt 5.2 sollte ein Triplettkomplex $^3(AD)^*$ bei gleichen Triplettenergien der Komponenten umso mehr die Eigenschaften eines "reinen" CT-Komplexes haben, je kleiner die Komplexenergie, d.h. je kleiner $E_D^{ox} - E_A^{red}$ ist. Die Nullfeldparameter D^m sollten dementsprechend (bei vergleichbar großen D^m-Werten der Monomeren) auch umso kleiner werden, je kleiner $E_D^{ox} - E_A^{red}$ ist (vgl. Kap. 3.3).

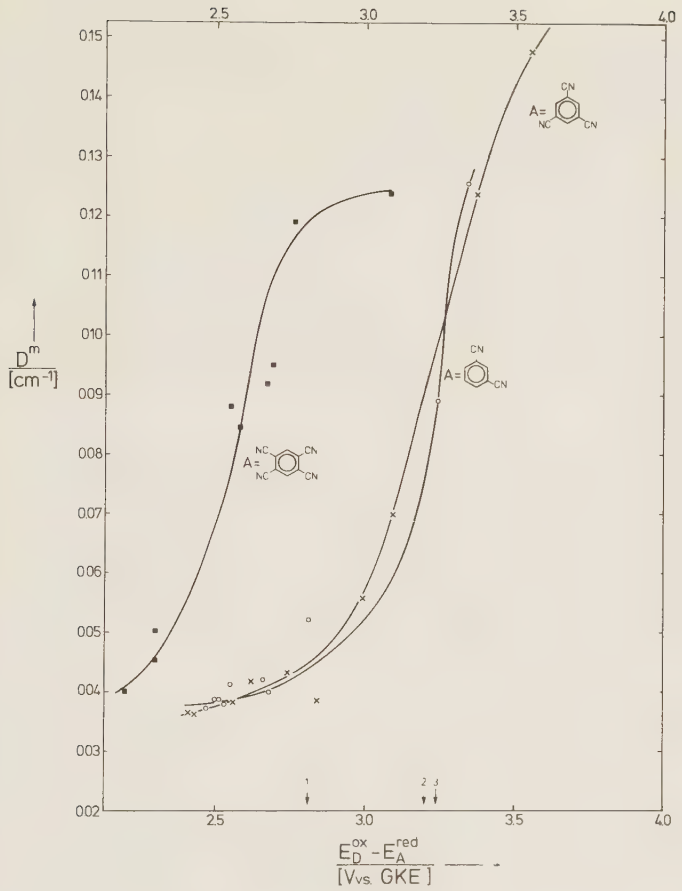


Abb. 5.11: D^m-Werte von Komplexen mit den Akzeptoren TCNB (1), s-Tricyanobenzol (2) und m-Dicyanobenzol (3) in MTHF bei 90 K als Funktion von $E_D^{ox} - E_A^{red}$; die Pfeile über der Abszisse geben die Triplettenergien der Akzeptoren (in eV) an. Die Daten sind in den Tabellen 5.8, 5.9 und 5.12 aufgeführt. Einige D^m-Werte wurden der Literatur entnommen[10,12,13,15].

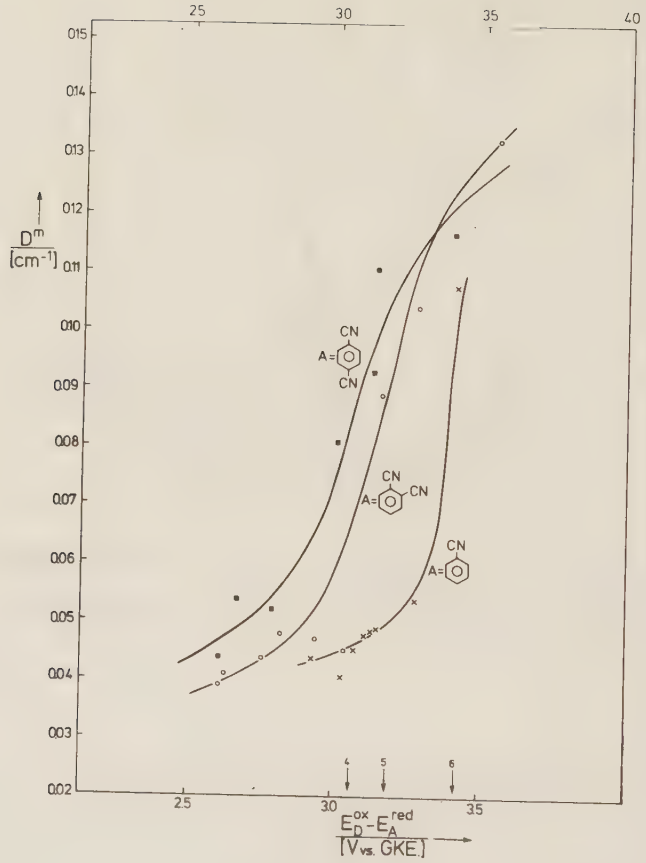


Abb. 5.12: D^m-Werte von Komplexen mit den Akzeptoren p-Dicyanobenzol (4), o-Dicyanobenzol (5) und Benzonitril (6) in MTHF bei 90 K als Funktion von $E_D^{ox} - E_A^{red}$; die Pfeile über der Abszisse geben die Triplettenergien der Akzeptoren (in eV) an. Die Daten sind in den Tabellen 5.10, 5.11 und 5.13 aufgeführt. Einige D^m-Werte wurden der Literatur entnommen[12].

In den Abbildungen 5.11 und 5.12 sind die D^m-Werte und damit indirekt der jeweilige CT-Charakter von Komplexen mit einigen cyanosubstituierten Benzolen gegen die Differenz der Halbstufenpotentiale $E_D^{ox} - E_A^{red}$ aufgetragen. (Ein Teil der D^m-Werte wurde der Literatur entnommen[10,12,13,15].) Aus diesen Abbildungen geht deutlich die Abhängigkeit der D^m-Werte und damit des CT-Charakters von der Komplexenergie hervor. Alle sechs eingezeichneten Kurven haben einen ähnlichen Verlauf.

Als Beispiel sollen hier die Komplexe mit dem Akzeptor s-Tricyanobenzol (Abb. 5.11) betrachtet werden, um eine qualitative Aussage über den Grad der Ladungsübertragung in diesen Komplexen zu geben (Daten s. Tab. 5.9). Die quantitative Betrachtung folgt dann im Abschnitt 5.6.

Der Akzeptor selbst (E_T = 3.20 eV) hat einen D^m-Wert von 0.1567 cm^{-1}. Der D^m-Wert des Komplexes mit Toluol ($E_D^{ox} - E_A^{red}$ = 3.55 V) ist nicht wesentlich kleiner (D^m = 0.1478 cm^{-1}). Das bedeutet, daß in dem zugehörigen Komplex-Triplettzustand nur eine geringe Ladungsübertragung zwischen den Komponenten vorhanden ist (s. auch Tab. 5.23).
Für Komplexe mit $E_D^{ox} - E_A^{red} < 3.0$ eV ist $D^m < 0.06$ cm^{-1} und damit die Ladungsübertragung erheblich größer. In diesem Energiebereich ändern sich die D^m-Werte von Komplexen verschiedener Energien (d.h. als Funktion von $E_D^{ox} - E_A^{red}$) nur relativ wenig.

Zwischen den D^m-Werten für die Komplexe s-Tricyanobenzol/Mesitylen (D^m = 0.1237 cm^{-1}) und s-Tricyanobenzol/Durol (D^m = 0.0698 cm^{-1}) verläuft die Kurve in Abb. 5.11 sehr steil. Sie hat in diesem Energiebereich einen Wendepunkt. Während sich $E_D^{ox} - E_A^{red}$ nur um 0.28 V ändert (von 3.37 V auf 3.09 V), wird D^m um mehr als die Hälfte kleiner. Das bedeutet, daß sich der Grad der Ladungsübertragung im Bereich dieser Werte für $E_D^{ox} - E_A^{red}$ wesentlich stärker ändert als bei anderen Energien.

Für alle Komplexe, die D^m-Werte größer als 0.06 cm^{-1} besitzen (mit Ausnahme des Systems Benzonitril/N,N-Dimethyl-p-aminobenzonitril), liegt die Triplettenergie des Akzeptors niedriger als die Triplettenergie des Donors, d.h. der Komplex-Triplettzustand wird in diesen Fällen mehr durch den lokal angeregten Triplettzustand $^3(AD)^*_o$ als durch den Zustand $^3(AD)^*_o$ beeinflußt. (Die Triplettenergien der Akzeptoren sind in den Abb. 5.11 und 5.12 durch Pfeile gekennzeichnet.)

Vergleicht man nun in den Abbildungen 5.11 und 5.12 die eingezeichneten Kurven untereinander, so stellt man fest, daß zwar der Verlauf aller Kurven ähnlich ist, diese jedoch entlang der Abszisse verschoben sind. Es ist deutlich zu sehen, daß die Lage der Kurven mit der Triplettenergie des jeweiligen Akzeptors zusammenhängt. Je größer die Triplettenergie E_T des Akzeptors ist, desto mehr ist die zugehörige Kurve zu höheren Energien (in den Abbildungen nach rechts) verschoben.

Diese Abhängigkeit der D^m-Werte von der Triplettenergie E_T läßt sich im Rahmen des einfachen Modells, das nur den niedrigsten lokal angeregten Triplettzustand berücksichtigt, wie folgt deuten:
Der Grad der Ladungsübertragung, der in den vorliegenden Komplexen den D^m-Wert bestimmt, hängt nicht direkt von der aufgetragenen Differenz $E_D^{ox} - E_A^{red}$ ab, sondern von der Differenz $^3E_{CT}-E_T$.
Im Wendepunkt der Kurven $D^m = f(E_D^{ox} - E_A^{red})$ besitzen in dem oben erwähnten Modell der (theoretische) CT-Zustand $^3(A^-D^+)_o$ und der niedrigste lokal angeregte Triplettzustand die gleiche Energie, und der Anteil beider Zustände an der Wellenfunktion des Komplex-Triplettzustandes ist dann gleich, der CT-Charakter ist also 50 %[3]:

$$^3E_{CT} - E_T = E_D^{ox} - E_A^{red} + \Delta - E_T = 0;\ c_1^2 = 0.5 \quad (5.7)$$

Im Fall $^3E_{CT} - E_T < 0$ überwiegt der CT-Charakter, d.h. D^m wird kleiner, im umgekehrten Fall, $^3E_{CT} - E_T > 0$, überwiegt der niedrigste lokal angeregte Triplettzustand, und der D^m-Wert wird größer als im Fall $^3E_{CT} = E_T$.

Kennt man sowohl die Halbstufenpotentiale als auch die Triplettenergien der Komponenten für eine Reihe von Komplexen, so kann man mit Hilfe der Gleichung 5.7 aus den CT-Anteilen der Komplexe einen Wert für Δ bestimmen.
Die Ermittlung des CT-Charakters für eine Reihe von Komplexen sowie die Bestimmung von Δ (und auch β) soll im nächsten Kapitel 5.5 erfolgen.

5.5. Abschätzung des CT-Charakters von Triplettkomplexen

Für die Abschätzung des CT-Charakters von Triplett-Komplexen gelten folgende Überlegungen[11,33,21]:
Wenn man wie üblich [2] den Beitrag energetisch höherer Triplettzustände vernachlässigt, kann man den Ortsanteil der Wellenfunktion eines Triplettkomplexes beschreiben durch

$$^3\psi(AD)^* = c_1\ ^3\phi(A^-D^+)_o + c_2\ ^3\phi(\overset{*}{A}D)_o + c_3\ ^3\phi(A\overset{*}{D})_o, \quad (5.8)$$

wobei aufgrund der Normierungsbedingung $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$ ist; c_1^2 gibt dann den CT-Charakter an.
Unter Vernachlässigung kleiner Terme kann man für den D-Wert eines Triplett-Komplexes D(K) schreiben[11,33]:

$$D(K) = c_1^2\ D(A^-D^+)_o + c_2^2\ D(\overset{*}{A}D)_o + c_3^2\ D(A\overset{*}{D})_o. \quad (5.9)$$

Daraus ergibt sich für den CT-Charakter c_1^2 mit $c_2 = 0$, d.h. bei Vernachlässigung des Zustandes $^3(\overset{*}{A}D)_o$:

$$c_1^2 = \frac{D(\overset{*}{A}D)_o - D(K)}{D(\overset{*}{A}D)_o - D(A^-D^+)_o} \quad (5.10a)$$

und mit $c_3 = 0$, d.h. bei Vernachlässigung des Zustandes $^3(A\overset{*}{D})_o$:

$$c_1^2 = \frac{D(A\overset{*}{D})_o - D(K)}{D(A\overset{*}{D})_o - D(A^-D^+)_o}. \quad (5.10b)$$

Für den D-Wert (und auch den D^m-Wert, s.u.) eines lokal

angeregten Komplex-Triplettzustandes wird hier jeweils der D-(bzw.D^m-)Wert der Komponente eingesetzt[11]. $D(A^-D^+)_o$ ist ein theoretischer D-Wert für den "reinen" CT-Komplex $^3(A^-D^+)_o$ ohne Beimischung lokal angeregter Zustände.

Die Vorzeichen der D-Werte sind nicht von vornherein aus den Experimenten bekannt. Man muß deshalb zu ihrer Bestimmung auf Experimente und Berechnungen aus der Literatur zurückgreifen.
Die Vorzeichen von $D(^3A^*)$ und $D(^3D^*)$ sind, wie schon in Kapitel 3.3 erwähnt, entsprechend Messungen an Naphthalin von Hornig und Hyde[57] sowie Berechnungen von de Jong für Benzolderivate[33,56] positiv.
Auch die Vorzeichen von D(K) sind nach kürzlich veröffentlichten Messungen von Dalal et al.[19] (Bestimmung der Hyperfein-Koppelungskonstanten von Komplex-Einkristallen) wie diejenigen von $D(^3A^*)$ und $D(^3D^*)$ als positiv anzusehen.

Der von Dalal et al.[19] bestimmte CT-Anteil für den Komplex Phenanthren/TCNB in einem Naphthalin-Einkristall wurde bereits früher von Möhwald und Sackmann[18] aus den Nullfeldparametern nach Gleichung 5.10a unter der Annahme $D(A^-D^+)_o \approx 0$ berechnet. Der CT-Anteil wurde mit dieser Annäherung jedoch größer bestimmt als er von Dalal et al. gefunden wurde. Um nach Gl. 5.10a aus den Nullfeldparametern einen ähnlichen Wert zu erhalten wie bei Dalal et al.,

muß man eine negative Zahl für die theoretische Größe $D(A^-D^+)_o$ annehmen. Dieser Wert liegt für den erwähnten Komplex und auch für zwei weitere Systeme zwischen -0.01 und -0.04 cm^{-1}. Von de Jong[33] wurden Berechnungen für das System Benzonitril/DEA durchgeführt, die je nach intermolekularem Abstand Werte für $D(A^-D^+)_o$ zwischen -0.031 cm^{-1} (für 3.0 Å) und -0.021 cm^{-1} (für 3.7 Å) ergaben. Die Bestimmung der Vorzeichen aufgrund der Experimente von Dalal et al.[19] und der theoretischen Arbeit von de Jong[33] führt also zu dem gleichen Ergebnis. Es wird deshalb hier für die Berechnung von c_1^2 ein negativer Wert von $D(A^-D^+)_o$ benutzt.
Auch der absolute Wert von $D(A^-D^+)_o$ ergibt sich nach Dalal et al.[19], de Jong et al.[11,33] und auch Hayashi et al.[10] etwa gleich. Hayashi et al.[10] berechneten keinen D-Wert; der veröffentlichte D^m-Wert von 0.0222 cm^{-1} (für das System TCNB/Benzol bei 3.45 Å) führt aber bei kleinem E (s. Kap. 3.3) zu einem ähnlichen Absolutwert von D wie die Berechnungen von Beens, de Jong und Weller[11], die für einen intermolekularen Abstand im Komplex von 3.5 Å einen D-Wert von $|D(A^-D^+)_o|$ = 0.024 cm^{-1} erhielten (für das System Benzonitril/DEA).

Dieser Wert (jetzt mit negativem Vorzeichen) führt für den Komplex o-Dicyanobenzol/p-Dimethoxybenzol (D(K) = 0.0481 cm^{-1}, s. Gl. 5.6, und $D(^3A^*)$ = 0.1458 cm^{-1} [74]) zu einem CT-Anteil von 0.58. Eine Berechnung mit $D(A^-D^+)_o$ = -0.020 cm^{-1} ergibt c_1^2 = 0.59, eine Berechnung mit dem Wert -0.030 cm^{-1}

führt zu $c_1^2 = 0.56$. Diese Unterschiede bei Änderung von $D(A^-D^+)_o$ sind nur gering. Man kann also mit Hilfe der Gleichung 5.10 und dem oben angeführten Wert $D(A^-D^+)_o = -0.024\ cm^{-1}$ den Prozentsatz der Ladungsübertragung recht gut aus den D-Werten von Komplex und Komponenten bestimmen.

Da nur für den einen Komplex o-Dicyanobenzol/p-Dimethoxybenzol experimentell ein D-Wert bestimmt werden konnte, muß der CT-Charakter c_1^2 der übrigen Komplexe aus den vorhandenen D^m-Werten ermittelt werden.
Von Krebs[21] wurde gezeigt, daß es in solchen Fällen nicht möglich ist, c_1^2 direkt zu bestimmen, daß man aber einen oberen Grenzwert c_{1o}^2 und einen unteren Grenzwert c_{1u}^2 angeben kann. Dabei vernachlässigt man wie in den Gleichungen 5.10a und 5.10b entweder c_2 oder c_3, je nachdem welche Komponente den niedrigsten Triplettzustand besitzt. Man erhält[21]
a) unter der Bedingung $c_2 = 0$, d.h. bei Vernachlässigung des Triplettzustandes $^3(\overset{*}{AD})_o$:

$$c_{1o}^2 = \frac{D^m(\overset{*}{AD})_o - D^m(K)}{D^m(\overset{*}{AD})_o - D^m(A^-D^+)_o} \qquad c_{1u}^2 = \frac{D^m(\overset{*}{AD})_o - D^m(K)}{D^m(\overset{*}{AD})_o + D^m(A^-D^+)_o} \tag{5.11a}$$

b) unter der Bedingung $c_3 = 0$, d.h. bei Vernachlässigung des Triplettzustandes $^3(\overset{*}{AD})_o$:

$$c_{1o}^2 = \frac{D^m(\overset{*}{AD})_o - D^m(K)}{D^m(\overset{*}{AD})_o - D^m(A^-D^+)_o} \qquad c_{1u}^2 = \frac{D^m(\overset{*}{AD})_o - D^m(K)}{D^m(\overset{*}{AD})_o + D^m(A^-D^+)_o} \tag{5.11b}$$

In diesen Ausdrücken ist analog zu Gl. 5.10 $D^m(\overset{*}{AD})_o$ bzw. $D^m(\overset{*}{AD})_o$ der D^m-Wert eines lokalen Triplettzustandes im Komplex, $D^m(K)$ der für den jeweiligen Komplex gemessene D^m-Wert und $D^m(A^-D^+)_o$ ein theoretischer Wert für den "reinen" CT-Komplex $^3(A^-D^+)_o$.
Aus dem oben zur Berechnung von c_1^2 benutzten theoretischen Wert von $D(A^-D^+)_o = -0.024\ cm^{-1}$ [11,33] und $|E| = 0.002\ cm^{-1}$ [11] erhält man $D^m(A^-D^+)_o = 0.0242\ cm^{-1}$.
Berechnungen von c_1^2 nach den Gleichungen 5.11 ergaben für einige Komplexe mit den Werten $D^m(A^-D^+)_o = 0.02$ bzw. $0.03\ cm^{-1}$ lediglich eine Änderung in c_1^2 von höchstens 10 % gegenüber Berechnungen mit $D^m(A^-D^+)_o = 0.0242\ cm^{-1}$. Zur Berechnung von c_{1o}^2 und c_{1u}^2 wurde daher hier der Wert $D^m(A^-D^+)_o = 0.0242\ cm^{-1}$ für alle Komplexe angenommen. Die so erhaltenen CT-Anteile sind in der Tabelle 5.23 aufgeführt.

Wenn der CT-Charakter eines Triplett-Komplexes wie erwartet abhängig ist von der Differenz $^3E_{CT} - E_T$ (s. oben), dann sollte es möglich sein, die Werte für c_1^2 (bei etwa konstantem Matrixelement β, s. Kap. 5.2.2) mit der Energiedifferenz $^3E_{CT} - E_T = E_D^{ox} - E_A^{red} + \Delta - E_T$ zu korrelieren.
In der Abb. 5.13 ist eine Auftragung von c_{1o}^2 und c_{1u}^2 als Funktion von $E_D^{ox} - E_A^{red} - E_T$ zu finden. Diese Auftragung sollte durch geeignete Wahl der Werte für Δ und β mit einer theoretisch berechneten Kurve $c_1^2 = f(\beta, {}^3E_{CT} - E_T)$ in Einklang zu bringen sein. Diese Kurve wird beschrieben[21]

durch die Funktion

$$c_1^2 = \frac{\beta^2}{\beta^2 + \left(\sqrt{\frac{1}{4}\,(E_T - {}^3E_{CT})^2 + \beta^2} - \frac{E_T - {}^3E_{CT}}{2}\right)^2} \qquad (5.12)$$

Wählt man geeignete Parameter Δ und β, so kann mit Hilfe dieser Gleichung (unter Vernachlässigung des jeweils höher liegenden lokal angeregten Triplettzustandes) eine Kurve berechnet werden, die die experimentellen Ergebnisse beschreibt (s. Abb. 5.13).

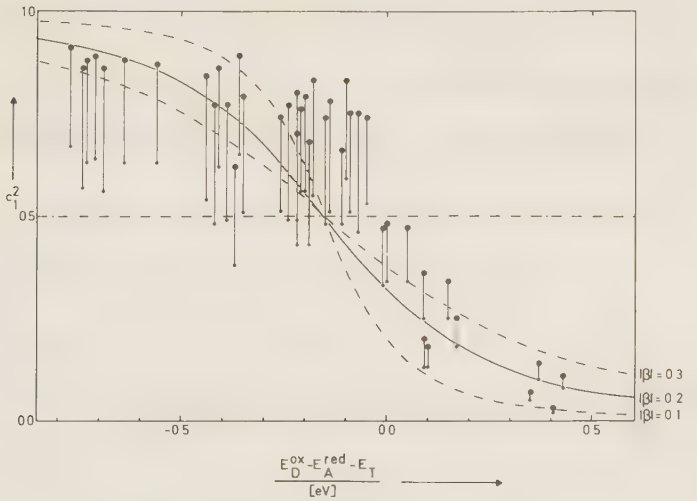


Abb. 5.13: Obere (●) und untere (•) Grenzen für c_1^2, den CT-Charakter von Komplexen mit cyanosubstituierten Benzolen als Funktion von $E_D^{ox} - E_A^{red} - E_T$. Die Werte für c_1^2 wurden nach den Gleichungen 5.11a bzw. 5.11b aus den D^m-Werten der Komplexe berechnet (s. Tab. 5.23). Die eingezeichneten Kurven sind nach der Gleichung 5.12 berechnet für ${}^3E_{CT} = E_D^{ox} = E_A^{red} + 0.15$ eV und $|\beta| = 0.2 \pm 0.1$ eV.

Auf ähnliche Weise wurden auch in der Abb. 5.5 die Experimente (Bestimmung der Größe Δ_{ST} für eine Reihe von Komplexen) mit der Theorie (Gleichung 5.4) verglichen.

In der Abb. 5.5 und in der Abb. 5.13 sind unabhängig voneinander zwei verschiedene Eigenschaften von Triplett-komplexen, nämlich die Energiedifferenzen Δ_{ST} und die CT-Anteile c_1^2, gegen die Differenzen $E_D^{ox} - E_A^{red} - E_T$ aufgetragen. Die Abbildungen zeigen, daß sowohl die Größen Δ_{ST} als auch die Werte für c_1^2 eine Abhängigkeit von $E_D^{ox} - E_A^{red} - E_T$ zeigen, die sich durch die Gleichungen 5.4 bzw. 5.12 beschreiben läßt. Wichtig ist nun, daß beide Auftragungen dabei zu den gleichen, bereits in Gleichung 5.5 festgelegten Werten für die Parameter Δ und β führen:

$$\begin{aligned} \Delta &= +0.15 \text{ eV} \\ |\beta| &= 0.2 \pm 0.1 \text{ eV} \end{aligned} \qquad (5.13)$$

5.6. Diskussion zur Bestimmung von $^3E_{CT}(\Delta)$ und β

Mit dem Parameter Δ = 0.15 eV (s. Gl. 5.5 und 5.13) ist die (theoretische) Energie $^3E_{CT}$ eines Triplett-CT-Komplexes $^3(A^-D^+)_o$ in MTHF bei 77 K:

$$^3E_{CT} = E_D^{ox} - E_A^{red} + 0.15 \text{ eV}$$

Diese Energie $^3E_{CT}$ für Triplett-CT-Komplexe stimmt mit der Energie $^1E_{CT}$ überein, die für Singlett-Hetero-Excimeren

in unpolaren aliphatischen Kohlenwasserstoffen bei Raumtemperatur gefunden wurde[3] (s. Kap. 2.3, Gleichung 2.4). Eine solche, experimentell gefundene Übereinstimmung steht im Einklang mit der aus theoretischen Gründen (s. Kap. 2.2) erwarteten geringen Energiedifferenz zwischen dem Singlett- und dem Triplett-CT-Zustand nullter Ordnung $^1(A^-D^+)_o$ bzw. $^3(A^-D^+)_o$, vorausgesetzt, daß beide Zustände in gleicher Weise vom Lösungsmittel solvatisiert werden.

Der für das Matrixelement β erhaltene Absolutwert ($|\beta|$ = 0.2 eV) entspricht gut den Abschätzungen von Iwata et al.[59] ($|\beta|$ = 0.2 bis 0.5 eV für Komplexe mit dem Akzeptor TCNB) und Krebs[21] ($|\beta|$ = 0.2 eV für Komplexe mit den Akzeptoren PMDA, TCPA und TCNB) sowie den Berechnungen von Beens und Weller[2] (β = -0.15 eV für den Komplex Anthracen/DEA).

In den beiden Gleichungen 5.4 (Δ_{ST}) und 5.12 (c_1^2), die zur Berechnung der Kurven in den Abb. 5.5 und 5.13 herangezogen wurden, wird lediglich die Wechselwirkung von $^3(A^-D^+)_o$ mit <u>einem</u> lokal angeregten Triplettzustand, jeweils dem energetisch niedrigsten, berücksichtigt und die Wechselwirkung von $^3(A^-D^+)_o$ mit dem energetisch höheren lokal angeregten Triplettzustand vernachlässigt. Ist jedoch die Energiedifferenz zwischen $^3A^*$ und $^3D^*$ nur gering, so sind die Gleichungen 5.4 und 5.12 nicht mehr uneingeschränkt gültig.

Da derartige energetische Verhältnisse bei einigen hier untersuchten Systemen vorliegen, wurden in der Abb. 5.14 die Auftragungen von c_1^2 und Δ_{ST} gegen $E_D^{ox} - E_A^{red} - E_T$ (Abb. 5.5 und 5.13) noch einmal für diejenigen Systeme wiederholt, in denen die lokal angeregten Triplettzustände $^3(\overset{*}{AD})_o$ und $^3(AD)^*_o$ eine Energiedifferenz von 0.30 eV oder mehr aufweisen, d.h. für Systeme,in denen der höhere lokal angeregte Zustand nur eine geringe Rolle spielen wird.
Die Auftragung der Werte für c_1^2 in Abb. 5.14 zeigt deutlich, daß auch für die verbliebenen Systeme, ebenso wie in der Abb. 5.13 für alle Systeme, die eingezeichnete Kurve mit Δ = 0.15 eV und $|\beta|$ = 0.2 $\pm$ 0.1 eV eine gute Übereinstimmung zwischen Experimenten und Theorie zeigt.

Die Auftragung der Werte für Δ_{ST} in Abb. 5.14 läßt aufgrund einer größeren Streuung der Punkte keine solch genaue Bestimmung von Δ und β zu. Man sieht jedoch, daß die eingezeichnete Kurve mit Δ = 0.15 eV und $|\beta|$ = 0.2 $\pm$ 0.1 eV nicht im Widerspruch zu den Experimenten steht.

Mit dem gleichen $|\beta|$ = 0.2 eV wurde von Krebs[21] für Komplexe mit dem Akzeptor TCNB ein Δ von 0.3 bis 0.4 eV gefunden. Zum Vergleich der Ergebnisse für TCNB und die hier vorwiegend untersuchten Akzeptoren soll deshalb noch einmal auf die Abbildungen 5.11 und 5.12 eingegangen werden, in denen die D^m-Werte von Komplexen dieser

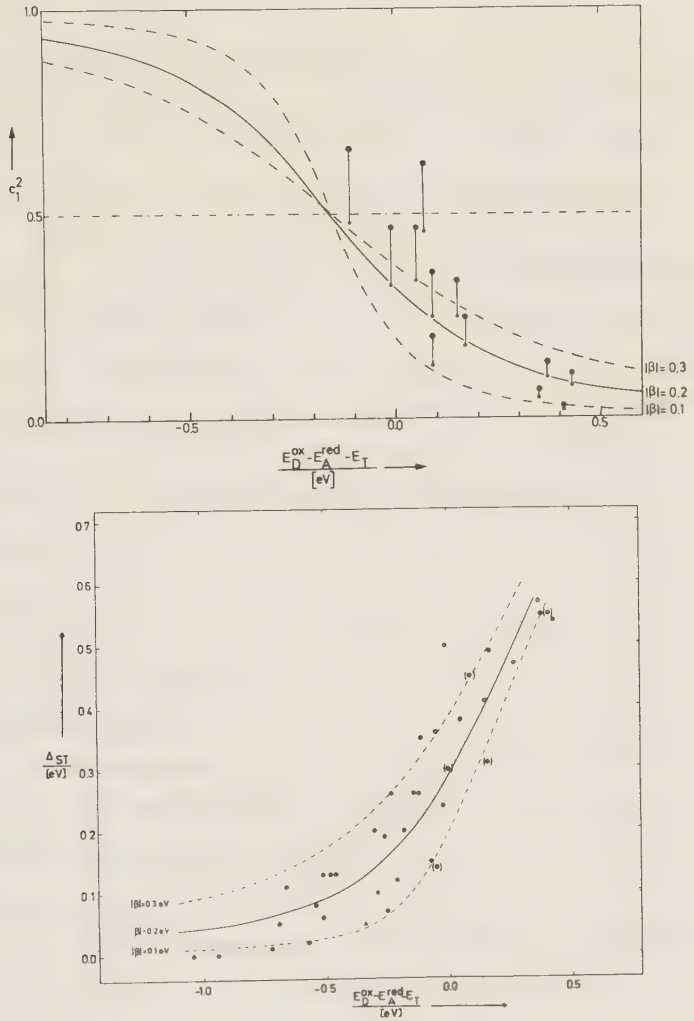


Abb. 5.14: Obere und untere Grenzen für den CT-Charakter c_1^2 sowie die Energiedifferenzen Δ_{ST} für Komplexe, deren lokal angeregte Triplettzustände sich um mindestens 0.3 eV unterscheiden, jeweils als Funktion von $E_D^{ox} - E_A^{red} - E_T$. Die eingezeichneten Parabeln wurden aus den Gleichungen 5.12 und 5.4 berechnet mit den Parametern $^3E_{CT} = E_D^{ox} - E_A^{red} + 0.15eV$ und $|\beta| = 0.2 \pm 0.1$ eV.

Akzeptoren gegen $E_D^{ox} - E_A^{red}$ aufgetragen sind. Mit Ausnahme von TCNB liegen die Wendepunkte der S-förmigen Kurven $D^m = f(E_D^{ox}-E_A^{red})$ für die fünf anderen cyanosubstituierten Benzole um etwa 0.1 eV unterhalb der jeweiligen Akzeptor-Triplettenergie. Für TCNB beträgt die Energiedifferenz jedoch 0.2 bis 0.3 eV. Die Bedingung $^3E_{CT} = E_T$, $c_1^2 \approx 0.5$, die etwa am Wendepunkt der Kurve vorliegen sollte, ist demnach für TCNB erst bei größeren Werten von $^3E_{CT} = E_D^{ox} - E_A^{red} + \Delta$ erfüllt als bei den anderen Akzeptoren, d.h. für TCNB resultiert ein größerer Wert für Δ, wie denn auch von Krebs[21] gefunden wurde.

Als Erklärung für diese Abweichung im Fall TCNB könnte man erstens den Einfluß des jeweiligen nicht berücksichtigten energetisch höheren Donor-Triplettzustandes auf die D^m-Werte der Komplexe mit den anderen Akzeptoren anführen. Diejenigen Komplexe, die in den Abb. 5.11 und 5.12 auf den Kurven im Bereich des jeweiligen Wendepunktes liegen, haben jedoch Donor-Triplettzustände, die immerhin um 0.3 bis 0.5 eV höher liegen als der jeweilige Akzeptor-Triplettzustand* (vgl. Tab. 5.23).

---

* Die Kurve mit Benzonitril als Akzeptor in Abb. 5.12 wird hier nicht betrachtet, da im System Benzonitril/ N,N-Dimethyl-p-aminobenzonitril, dessen D^m-Wert den Kurvenverlauf bestimmt, der Donor und nicht der Akzeptor den niedrigeren Triplettzustand besitzt.

Wenn trotzdem der Einfluß dieser Donor-Triplettzustände die D^m-Werte der Komplexe so veränderte, daß die Kurven bei höheren Energien lägen, sollte dieser Einfluß umso stärker sein, je größer die Akzeptor-Triplettenergie ist, d.h. er sollte in der Reihenfolge TCNB, p-, o-Dicyanobenzol, s-Tricyanobenzol, m-Dicyanobenzol zunehmen. Man erkennt jedoch deutlich aus den Abbildungen, daß dies nicht der Fall ist, sondern daß nur die Komplexe mit TCNB eine abweichende Lage der Kurve zeigen. Diese Überlegung führt zu dem Schluß, daß der Einfluß der Donor-Triplettzustände für die Komplexe mit s-Tricyanobenzol, p-, o- und m-Dicyanobenzol ebenso wie für die Komplexe mit TCNB nicht von großer Bedeutung sein kann.

Ein weiterer Grund für die abweichende Lage der Kurve mit TCNB-Komplexen könnte sein, daß der Literaturwert für das Reduktionspotential von TCNB (-0.71 V vs.GKE.[24]) zu klein ist (s. Kap. 4.6.2). Für dieses Argument spricht auch die Beobachtung, daß die für Komplexe mit TCNB gefundenen Fluoreszenzmaxima bei einer Auftragung gegen $E_D^{ox} - E_A^{red}$ (Abb. 5.1) im Mittel um mindestens 0.1 eV oberhalb der Werte für Komplexe mit anderen Akzeptoren liegen.
Ist das Reduktionspotential von TCNB jedoch korrekt, so bleibt nur der doch recht unverständliche Schluß, daß Komplexe mit TCNB im Triplettzustand ein anderes Δ ergeben als Komplexe mit den Tri-, Di-und Monocyanobenzolen.

5.7. Komplexe mit primären und sekundären aromatischen Aminen als Donoren

5.7.1. Einführung

In den Tabellen 5.4 bis 5.23 sind neben Komplexen mit tertiären Aminen solche mit primären und sekundären aromatischen Aminen wie Anilin oder N-Methylanilin als Donoren aufgeführt.
Für einige dieser Komplexe wurde gezeigt[60,61], daß sie in unpolaren Lösungsmitteln wie n-Hexan bei Raumtemperatur durch eine diffusionsbestimmte Löschung entstehen[60,61], aber im Gegensatz zu Komplexen mit tertiären Aminen[1,27,28] - wenn überhaupt - nur eine sehr schwache Hetero-Excimeren-Emission aufweisen[60] (Quantenausbeute 0.005 für das System Pyren/p-Toluidin in n-Hexan[60]).
Diese geringe Fluoreszenz-Quantenausbeute für Komplexe mit primären und sekundären Aminen (DH) wird einer der Hetero-Excimeren-Bildung folgenden Radikalbildung unter Protonübertragung zugeschrieben[60-63]:

$$^1A^* + DH \rightarrow {}^1(A^-DH^+) \rightarrow AH^\cdot + D^\cdot.$$

Im Gegensatz zu den fluiden Lösungen wurden in "fester Phase", d.h. z.B. in einer erstarrten Schmelze von festen Substanzen A und D bei Raumtemperatur oder nach dem Einfrieren einer Lösung, wesentlich höhere Fluoreszenz-Intensitäten für Komplexe mit primären und sekundären Aminen beobachtet[60,61,64,65], jedoch sind diese Intensitäten immer noch um einen Faktor 2 bis 3 kleiner als

die von Komplexen mit tertiären Aminen[60,63].

5.7.2. Fluoreszenz und Phosphoreszenz von Komplexen mit primären und sekundären aromatischen Aminen in MTHF bei 77 K

In dieser Arbeit wurden Fluoreszenz- (und auch Phosphoreszenz-)Messungen an Komplexen mit primären, sekundären und tertiären Aminen in fester Phase, d.h. in MTHF bei 77 K durchgeführt.
Es kann festgestellt werden, daß auch die in dieser Arbeit untersuchten Komplexe mit den Donoren N-Methylanilin, Anilin und p-Aminobenzonitril in MTHF bei 77 K eine um einen Faktor 2 bis 3 kleinere Fluoreszenz- (und auch Phosphoreszenz-)Intensität haben als Komplexe mit tertiären aromatischen Aminen unter gleichen Bedingungen.
Dieser Unterschied läßt nicht den Schluß zu, daß bei 77 K in den Komplexen mit primären und sekundären Aminen für diese Moleküle spezifische strahlungslose Desaktivierungsprozesse gegenüber den von tertiären Aminen her bekannten überwiegen[61,65].
In bezug auf die spektrale Lage und die Abklingzeiten der Phosphoreszenz der untersuchten Komplexe zeigen primäre und sekundäre Amine als Donoren in MTHF bei 77 K kein anderes Verhalten als tertiäre Amine mit vergleichbarem Oxidationspotential. Eine eventuell

stattfindende Protonübertragung unter Radikalbildung, die von einem Triplettkomplex ausgeht, ist also bei 77 K weitgehend eingefroren.

5.7.3. ESR-Spektren von Komplexen mit primären und sekundären aromatischen Aminen in MTHF bei 90 K

Die einzigen bisher bekannten ESR-spektroskopischen Untersuchungen von Komplexen mit primären und sekundären Aminen wurden mit dem Akzeptor Benzophenon und den Donoren Anilin und N-Methylanilin durchgeführt[66,67]. Die dort erhaltenen Nullfeldparameter ($D < 0.016\ cm^{-1}$) sind jedoch so klein, daß sie nicht dem phosphoreszierenden CT-Komplex zugeordnet wurden, sondern einem Radikalpaar, das durch Übertragung eines Protons von einer Methylgruppe des Amins (bzw. bei Anilin vom Lösungsmittel MTHF) auf den Akzeptor entsteht[66,67].

Demgegenüber sind die in der Tabelle 5.24 zusammengestellten D^m-Werte von ESR-Signalen im $\Delta m=2$-Bereich für Systeme mit den Donoren N-Methylanilin, Anilin und p-Aminobenzonitril Triplettkomplexen mit Ladungsübertragung zuzuordnen. Die D^m-Werte liegen zwischen $0.0362\ cm^{-1}$ (s-Tricyanobenzol/Anilin) und $0.0537\ cm^{-1}$ (Benzonitril/Anilin). Die Abbildung 5.7 zeigte als Beispiel das ESR-Spektrum bei niedrigem Feld ($\Delta m = 2$) für den Komplex Benzonitril/N-Methylanilin ($D^m = 0.0486\ cm^{-1}$).

Ebenso wie in Bezug auf die Emissionen, ist auch im Hinblick auf die ESR-Signale für Komplexe primärer und sekundärer aromatischer Amine kein genereller Unterschied zu solchen tertiärer Amine festzustellen. Lediglich die Intensität der Signale ist kleiner als bei Komplexen mit tertiären Aminen, wie es aufgrund der geringeren Phosphoreszenz-Intensität bei vergleichbaren Lebensdauern (s. Abb. 5.6) auch zu erwarten war. Es kann daher als gerechtfertigt angesehen werden, daß in dieser Arbeit die ESR-Spektren und Feinstrukturkonstanten von Komplexen primärer und sekundärer aromatischer Amine gemeinsam mit den Ergebnissen für Komplexe tertiärer Amine diskutiert werden.

5.8. Klassifizierung der Triplettkomplexe

In den vorangegangenen Abschnitten wurde über Messungen an einer großen Anzahl von A/D-Systemen berichtet. Die Eigenschaften dieser Komplexe (Fluoreszenz, Phosphoreszenz und ESR-Spektren) sollen in diesem Kapitel gemeinsam an einem repräsentativen Beispiel betrachtet werden. Hierfür wurden die Komplexe mit dem Akzeptor s-Tricyanobenzol ausgewählt (s. Tab. 5.9).

In den beiden oberen Bildern der Abb. 5.15 sind die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzmaxima der Komplexe mit s-Tricyanobenzol sowie deren Energiedifferenzen Δ_{ST} als

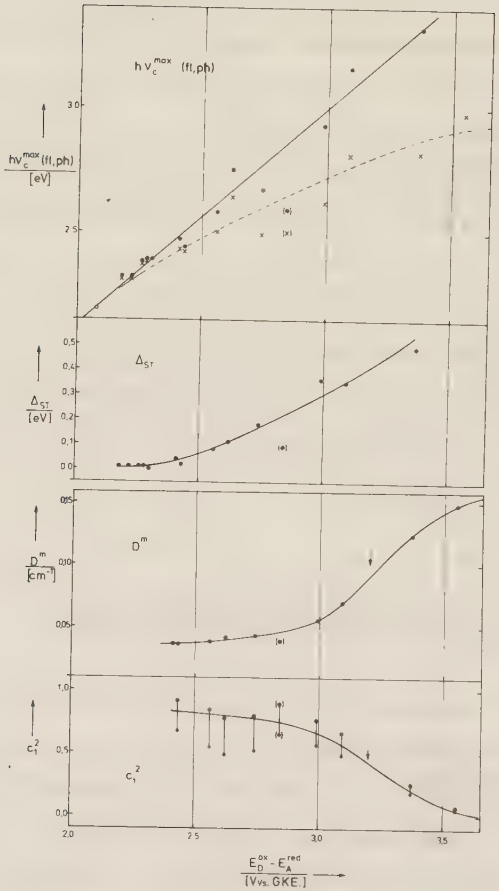


Abb. 5.15: Zusammenfassende Darstellung der experimentellen Daten $h\nu_c^{max}$(fl,ph), Δ_{ST}, D^m sowie der Ladungsübertragungsanteile c_1^2 für Komplexe mit dem Akzeptor s-Tricyanobenzol (E_T = 3.20 eV, s. Pfeile) als Funktion von $E_D^{ox}-E_A^{red}$; Daten s. Tab. 5.9 und 5.23. Die Gerade in der oberen Zeichnung wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Sie hat die Steigung 0.88, Die abweichenden Daten in Klammern gehören zum Komplex mit dem Donor p-Dimethoxybenzol, dessen Oxidationspotential vermutlich zu groß ist (s. Kap. 4.6.2).

Funktion von $E_D^{ox} - E_A^{red}$ aufgetragen (die Differenz $E_D^{ox} - E_A^{red}$ gilt, wie schon mehrfach erwähnt, als Maß für die Komplexenergie E_{CT}). Man sieht deutlich, daß die Fluoreszenzmaxima sich mit steigender Komplexenergie linear zu höheren Energien verschieben. Die Energie der Phosphoreszenzmaxima nimmt dagegen mit wachsender Komplexenergie nicht im gleichen Maße zu wie die Energie der Fluoreszenzmaxima.

Diese Abweichung der Komplex-Phosphoreszenz von der Fluoreszenz kann auf eine Stabilisierung des CT-Zustandes zurückgeführt werden, die bei einem Triplettkomplex mit wachsender Komplexenergie zunimmt, bei einem Singlett-Komplex jedoch kaum vorhanden ist. Diese Stabilisierung des Triplettzustandes beruht auf einer Wechselwirkung von $^3(A^-D^+)_o$ mit dem lokal angeregten Triplettzustand $^3(\overset{*}{A}D)_o$ (bzw. bei einigen Komplexen mit dem Zustand $^3(A\overset{*}{D})_o$). Als Maß dafür kann die Energiedifferenz $\Delta_{ST} = h\nu_c^{max}(fl) - h\nu_c^{max}(ph)$ angesehen werden (s. 2. Bild in Abb. 5.15).

Aus dem 1. Bild in Abb. 5.15 sieht man weiter, daß sich die Komplex-Phosphoreszenz bei großen Komplexenergien, d.h. wenn der Energieunterschied $E_T - {}^3E_{CT}$ negativ wird, nur wenig von der Phosphoreszenz des Akzeptors unterscheidet, der in diesen Fällen einen niedrigeren Triplettzustand besitzt als die Donoren. Die Phosphoreszenz des Komplexes ist dann die Emission eines durch Wechselwirkung mit dem CT-Zustand $^3(A^-D^+)_o$ gestörten lokal

angeregten Triplettzustandes.

Genauere Auskunft über den Beitrag der CT-Konfiguration zur Wellenfunktion des Komplexes $^3\psi(AD)^* = c_1\,^3\phi(A^-D^+)_o + c_2\,^3\phi(\overset{*}{A}D)_o + c_3\,^3\phi(A\overset{*}{D})_o$ kann man aus den D^m-Werten erhalten. In der Abb. 5.15 sind im dritten Bild diese D^m-Werte und im vierten Bild die daraus bestimmten CT-Anteile c_1^2 der Komplexe mit s-Tricyanobenzol gegen $E_D^{ox} - E_A^{red}$ aufgetragen.

Man erkennt aus diesen Auftragungen, daß sich D^m und c_1^2 am stärksten ändern, wenn die Differenz $E_D^{ox} - E_A^{red}$ etwas kleiner ist als 3.20 V, d.h. als die Triplettenergie von s-Tricyanobenzol in eV (s. Pfeil). Es liegt dann der Sonderfall $c_1^2 \approx 0.5$ vor (s. Abb. 5.15, 4. Bild).

Bei der gemeinsamen Untersuchung aller Triplettkomplexe hatte sich gezeigt, daß dieser Fall gegeben ist, wenn die Differenz $E_D^{ox} - E_A^{red}$ um 0.15 V kleiner ist als die Energie E_T (in eV) des niedrigsten angeregten Triplettzustandes E_T:

$$E_D^{ox} - E_A^{red} + 0.15\ \text{eV} = {}^3E_{CT} = E_T;\ c_1^2 = 0.5.$$

Je nachdem, ob $^3E_{CT}$ kleiner, gleich oder größer ist als E_T, kann man drei verschiedene Kategorien von Triplettkomplexen beschreiben, die sich in ihren Eigenschaften unterscheiden. Diese Kategorien werden im

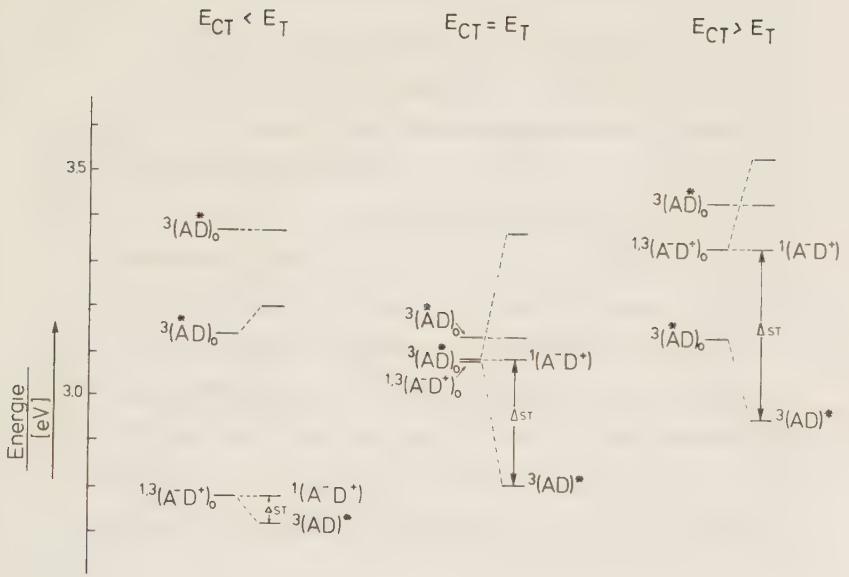


Abb. 5.16: Energiediagramm, das die Wechselwirkung zwischen dem CT-Zustand $^3(A^-D^+)_o$ und dem jeweils niedrigsten lokal angeregten Triplettzustand $^3(\overset{*}{A}D)_o$ bzw. $^3(A\overset{*}{D})_o$ für drei verschiedene Energiedifferenzen $E_T - {}^3E_{CT}$ zeigt. Die drei schematisch angedeuteten Fälle $E_{CT} < E_T$, $E_{CT} = E_T$ und $E_{CT} > E_T$ entsprechen den Systemen mit o-Dicyanobenzol als Akzeptor und Anilin (links), p-Aminobenzonitril (Mitte) und Hexamethylbenzol (rechts) als Donoren (Daten s. Tab. 5.2 und 5.11). Δ_{ST} gibt in jedem Fall die Energiedifferenz zwischen dem CT-Zustand $^{1,3}(A^-D^+)_o$ und dem resultierenden Triplettkomplex $^3(AD)^*$ an.

folgenden diskutiert (vgl. dazu Abb. 5.16)*.

1.) $E_{CT} > E_T$ (s. Abb. 5.16, rechts)

In diesem Fall werden die Eigenschaften des Komplexes überwiegend von dem niedrigsten lokal angeregten Triplettzustand $^3(\overset{*}{A}D)_o$ oder $^3(A\overset{*}{D})_o$ bestimmt ($c_1^2 < 0.5$). Der Wert für Δ_{ST} ist dann relativ groß ($\Delta_{ST} > 0.2$ eV), die Phosphoreszenz ist nur um etwa 0 bis 0.2 eV rotverschoben gegenüber der Phosphoreszenz der Komponente mit dem niedrigsten Triplettzustand, und in einigen Fällen ist die Komplex-Phosphoreszenz ebenso wie die Komponenten-Phosphoreszenz strukturiert. Auch die D^m-Werte solcher Komplexe (D^m = 0.10 bis 0.15 cm^{-1}) unterscheiden sich nur wenig von den D^m-Werten der Komponenten (D^m = 0.11 bis 0.16 cm^{-1}).

2.) $E_{CT} = E_T$ (s. Abb. 5.16, Mitte)

In diesem Fall wird die Triplett-Wellenfunktion des Komplexes je zur Hälfte vom CT-Zustand $^3(A^-D^+)_o$ und von dem lokal angeregten Zustand $^3(\overset{*}{A}D)_o$ bzw. $^3(A\overset{*}{D})_o$ bestimmt ($c_1^2 = 0.5$).

---

* Auch hier wird - entsprechend dem bisher verwendeten Modell - nur der niedrigste lokal angeregte Triplettzustand berücksichtigt. Die Daten in der folgenden Betrachtung beziehen sich nur auf Komplexe mit cyanosubstituierten Benzolen und Phthalanhydrid-Derivaten als Akzeptoren. Bei anderen Systemen kann z.B. eine andere intermolekulare Wechselwirkung im Komplex vorliegen, die durch Änderung von β zu einem abweichenden Δ_{ST} führt.

Das Δ_{ST} solcher Komplexe entspricht nach Gleichung (5.4) dem Wert des Matrixelements $\beta = \langle {}^3(A^-D^+)_o | \mathcal{H} | {}^3(\overset{*}{A}D)_o \rangle$ bzw. $\beta = \langle {}^3(A^-D^+)_o | \mathcal{H} | {}^3(A\overset{*}{D})_o \rangle$, Δ_{ST} ist dann also etwa gleich 0.2 ± 0.1 eV (s. Kap. 5.5). Die Phosphoreszenz dieser Komplexe ist unstrukturiert.

Eine kleine relative Änderung von ${}^3E_{CT}$ oder von E_T kann in diesem Energiebereich (${}^3E_{CT} \approx E_T$) eine große Änderung in den Beiträgen der ungestörten Zustände zur Wellenfunktion des Triplettkomplexes und damit im Grad der Ladungsübertragung hervorrufen. Dies kann man an großen Unterschieden in den D^m-Werten (D^m = 0.05 bis 0.10 cm^{-1}) für Komplexe mit dem gleichen Akzeptor und fast gleichen Energien ${}^3E_{CT}$ erkennen (s. Abschnitt 5.4 und die Abb. 5.11 und 5.12).

3.) $E_{CT} < E_T$ (s. Abb. 5.16, links)

In diesem Fall besitzt der Komplex-Triplettzustand überwiegend CT-Charakter ($c_1^2 > 0.5$).

Die Phosphoreszenz eines solchen Komplexes ist erfahrungsgemäß strukturlos und ihre spektrale Lage nur wenig verschieden von der Fluoreszenz des Singlett-Hetero-Excimeren, die als Emission eines reinen CT-Komplexes angesehen werden kann (siehe Abschnitt 5.1). Die Werte für Δ_{ST} sind bei diesen Komplexen kleiner als 0.2 eV. Sie werden umso kleiner, je mehr die Energie ${}^3E_{CT}$ unterhalb der Energien von ${}^3(\overset{*}{A}D)_o$ und ${}^3(A\overset{*}{D})_o$ liegt. Für Komplexe, die ein Fluoreszenz-Maximum zwischen 2.3 und 2.6 eV besitzen, ist Δ_{ST} kleiner als 0.1 eV.

Diese Komplexe haben auch eine relativ kleine Phosphoreszenz-Lebensdauer. Als untere Grenze für die Beobachtung einer langlebigen Emission wurde ein Komplex mit Fluoreszenzmaximum bei 2.22 eV gefunden (s. Kap. 5.3). Entsprechend der starken Ladungsübertragung in diesen Komplexen sind nicht nur die Werte für Δ_{ST} klein, sondern auch die D^m-Werte (D^m = 0.03 bis 0.07 cm^{-1}). Der niedrigste D^m-Wert wurde für das System s-Tricyanobenzol/Anilin gemessen (D^m = 0.0362 cm^{-1}, Phosphoreszenzmaximum 2.42 eV, τ'_{Ph} = 0.7 sec).

Die oben durchgeführte Klassifizierung von Komplexen im Triplettzustand ermöglicht es, für A/D-Systeme in einem MTHF-Glas von 77 K bei Kenntnis von Halbstufenpotentialen und Triplettenergien der Komponenten die spektrale Lage der Komplex-Phosphoreszenz und den D^m-Wert des jeweiligen Triplettkomplexes abzuschätzen.
Die Kenntnis der Komplexenergie $^3E_{CT}$ relativ zu den Triplettenergien der Komponenten kann außerdem eine Hilfe sein für die Aufklärung von Reaktionsmechanismen, bei denen eine CT-Wechselwirkung im Triplettzustand eine Rolle spielen könnte. Solche Reaktionen sind z.B. die Diels-Alder-Synthese aus Benzol und Maleinanhydrid[68,69] oder die kationische Polymerisation von α-Methylstyrol[70,71].

5.9. Zusammenfassung

Das Kapitel 5 enthält eine relativ umfangreiche Sammlung von π-Elektronen-Akzeptor-Donor-Systemen, die eine

Phosphoreszenz aus einem Komplex-Triplettzustand $^3(AD)^*$ zeigen.

Für eine Reihe dieser Systeme wurden die $\Delta m=2$-Übergänge im ESR-Spektrum beobachtet. Auch das $\Delta m=1$-Spektrum eines Systems (o-Dicyanobenzol/N,N-Dimethyl-p-aminobenzonitril) konnte gemessen werden. Es wurde gezeigt, daß im Gegensatz zu molekularen Komplexen $^1(A^-D^+)$ im Singlettzustand (Hetero-Excimeren) die Eigenschaften solcher Komplexe im Triplettzustand mehr oder weniger stark durch die Beimischung lokal angeregter Triplettzustände zur VB-Wellenfunktion des Komplexes bestimmt werden. Man kann deshalb diese Komplexe nicht wie die Singlett-Hetero-Excimeren in einem rein elektrostatischen Modell als Ladungsübertragungs-Komplexe beschreiben.

Der Anteil der CT-Konfiguration zur Wellenfunktion des Triplettkomplexes wurde für eine Reihe von Systemen mit cyanosubstituierten Benzolen als Akzeptoren aus den D^m-Werten der Komplexe ermittelt.
Aus den CT-Anteilen einerseits und aus der Energiedifferenz Δ_{ST} zwischen Fluoreszenz- und Phosphoreszenzmaximum der Komplexe andererseits wurde die Energie $^3E_{CT}$ eines (theoretischen) ungestörten CT-Triplettkomplexes $^3(A^-D^+)_o$ in Abhängigkeit von den Halbstufenpotentialen der Komponenten bestimmt. Aus zwei Auftragungen ließ sich das Matrixelement $\beta = \langle {}^3(A^-D^+)_o | \mathcal{H} | {}^3(\overset{*}{AD})_o \rangle$ bzw. $\beta = \langle {}^3(A^-D^+)_o | \mathcal{H} | {}^3(\overset{*}{AD})_o \rangle$ für die Wechselwirkung zwischen

einem solchen theoretischen CT-Komplex und dem jeweils niedrigsten lokal angeregten Triplettzustand $^3(\overset{*}{AD})_o$ bzw. $^3(A\overset{*}{D})_o$ ermitteln. Es zeigte sich, daß sich diese Matrixelemente in den untersuchten Komplexen nicht stark unterscheiden: $|\beta| = 0.20 \pm 0.10$ eV. Der gefundene Wert für $|\beta|$ stimmt gut mit der Theorie [2] überein.

Im Kapitel 5 wurde schließlich noch gezeigt, daß der CT-Anteil und damit die Eigenschaften eines Triplettkomplexes wie Phosphoreszenz und ESR-Spektren empfindlich von der Natur des niedrigsten Triplettzustandes nullter Ordnung abhängen, d.h. davon, ob dieser Zustand ein lokal angeregter Triplettzustand $^3(\overset{*}{AD})_o$ bzw. $^3(A\overset{*}{D})_o$ oder der CT-Zustand $^3(A^-D^+)_o$ ist.

Tabelle 5.1: Reduktionspotentiale, Phosphoreszenzmaxima, Triplettenergien und D^m-Werte für Phthalanhydrid-Derivate und Benzolderivate mit Akzeptor-Eigenschaften

Akzeptor	$-E_A^{red}$ [Vvs.GKE.]	$h\nu_{ph}^{max}$ [eV]	$E_T(^3A^*)$ [eV]	$D^m(\Delta m=2)$ [cm^{-1}]
Pyromellithsäure-dianhydrid (PMDA)	0.55	2.74	3.08	
Tetrachlorphthalsäure-anhydrid (TCPA)	0.86	2.72	2.91[a]	0.1419[f]
3,6-Dichlorphthalsäu-reanhydrid (DCPA)		2.89	3.06	
Phthalsäureanhydrid	1.31	2.86	3.20[a]	0.1385[f]
Tetrafluor-p-dicyanobenzol		2.76 2.95	2.95	
1,2,4,5-Tetracyano-benzol (TCNB)	0.71	2.63[a]	2.81[a]	0.1320[g]
s-Tricyanobenzol	1.50	2.89 3.00 3.17	3.20[b]	0.1567[b]
p-Dicyanobenzol	1.55	2.76 2.90 3.07	3.05[c]	0.1315 0.1318[g]
o-Dicyanobenzol	1.70	2.80 2.94 3.12	3.14[c]	0.1458[g]
m-Dicyanobenzol	1.75	2.60 2.78 2.96	3.24[d]	0.1481[g]
Benzonitril	2.35		3.33[c]	0.1398[g]
Pyromellithsäure-tetraäthylester		2.78	3.12	
p-Benzoldicarbon-säuredimethylester	1.73	2.90	3.16[e]	0.122[e]
o-Benzoldicarbon-säuredimethylester	2.02	2.74	3.08[e]	0.140[e]
m-Benzoldicarbon-säuredimethylester	2.03	2.90	3.34[e]	0.1506 0.149[e]
Salicylsäuremethylester	2.18	-	-	-
Benzoesäuremethylester	2.29	2.90 3.09	3.38[e]	0.134[e]

a) siehe [7], b) siehe [13], c) siehe [72], d) siehe [12], e) siehe [73], f) siehe [14], g) siehe [74]

Tabelle 5.2: Oxydationspotentiale, Phosphoreszenzmaxima, Triplettenergien und D^m-Werte für Benzolderivate mit Donor-Eigenschaften

Donor	E_D^{ox} [Vvs.GKE.]	$h\nu_{ph}^{max}$ [eV]	$E_T(^3D^*)$ [eV]	$D^m(\Delta m=2)$ [cm^{-1}]
N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin	0.16	2.58	2.83[a]	
p-Aminophenol	0.37	2.67	2.97	
N,N-Dimethyl-p-anisidin	0.58	2.75	3.00	0.1007
Bis-(p-N,N-dimethyl-aminophenyl)methan	0.68	2.91	3.21	0.1192
N,N-Dimethyl-p-toluidin (DMT)	0.72	2.91	3.21	0.1184[e]
N,N-Diäthylanilin (DEA)	0.76	3.06	3.33[b]	0.1162[e]
N,N-Dimethylanilin (DMA)	0.78	3.03	3.35	0.1223
N-Methylanilin	0.80	2.96	3.24	0.1237
N-Methyldiphenylamin	0.91	2.89 2.99	3.04	(0.0791)[f]
Anilin	0.93	3.03	3.37[c]	0.1317[e]
N,N-Dimethyl-p-aminobenzonitril	1.06	2.81 2.95	3.00	0.1101[e]
N-Äthylcarbazol (NEC)	1.12	2.65 2.81 2.99	3.04[a]	0.1016
p-Aminobenzonitril	1.24	2.94 3.06	3.09	0.1127
p-Dimethoxybenzol	1.34	2.96	3.26	0.1431
Anisol	1.76		3.55	
Hexamethylbenzol	1.49		3.44[d]	0.130[g]
Pentamethylbenzol	1.59		3.54[d]	0.1426[d]
Durol	1.59		3.52[d]	0.1568[d]
Mesitylen	1.87		3.54[d]	0.147 [g]
p-Xylol	1.84			
o-Xylol	1.96			
m-Xylol	1.98			
Toluol	2.05			
Benzol	2.37			0.1593[h]

a) siehe [75], b) siehe [2], c) siehe [76], d) siehe [12]

e) siehe [33], f) D^m-Wert eines Dimeren, s. Kap. 8.2.

g) siehe [77], h) siehe [78]

Tabelle 5.3: Ergebnisse optischer Messungen für Komplexe mit dem Akzeptor Pyromellithsäuredianhydrid (PMDA) in MTHF bei 77 K;

E_A^{red} = -0.55 V vs.GKE.,

$h\nu_{ph}^{max}(^3A^*)$ = 2.74 eV,

$E_T(^3A^*)$ = 3.08 eV.

D o n o r	$E_D^{ox}-E_A^{red}$ [Vvs.GKE]	$E_D^{ox}-E_A^{red}-E_T$ [eV]	$h\nu_c^{max}$(fl) [eV]	$h\nu_c^{max}$(ph) [eV]	Δ_{ST} [eV]
N-Äthyl-carbazol (NEC)	1.67		-	-	-
Hexame-thylbenzol	2.04	-1.04	2.45[a)]	2.45[a)]	0.00[a)]
Durol	2.14	-.94	2.42	2.42	0.00
p-Xylol	2.39	-.69	2.63	2.58	0.05
Mesitylen	2.42	-.66	2.58	2.47	0.11
Toluol	2.60	-.48	2.71	2.58	0.13

a) siehe [7)]

Tabelle 5.4: Ergebnisse optischer und ESR-spektroskopischer Messungen für Komplexe mit dem Akzeptor Tetrachlorphthalanhydrid (TCPA) in MTHF bei 77 K bzw.90 K
E_A^{red} = -0.86 V vs.GKE., $h\nu_{ph}^{max}(^3A^*)$ = 2.72 eV,
$E_T(^3A^*)$ = 2.91 eV[a], D^m = 0.1419 cm^{-1} b)

D o n o r	$E_D^{ox}-E_A^{red}$ [Vvs.GKE]	$E_D^{ox}-E_A^{red}-E_T$ [eV]	$h\nu_c^{max}$(fl) [eV]	$h\nu_c^{max}$(ph) [eV]	Δ_{ST}	D^m (Δm=2) [cm^{-1}]
N-Methyl-diphenyl-amin	1.77		2.09	-	-	
N-Äthyl-carbazol (NEC)	1.98		2.34	-	-	
p-Amino-benzonitril	2.10	-.81	2.34	2.34	0.00	
p-Dimethoxy-benzol	2.20		-	-	-	
Anisol	2.62	-.29	2.54	2.44	0.10	0.0580
Hexamethyl-benzol	2.35		- a)	2.50 a)	-	
Durol	2.45	-.46	2.62	2.49	0.13	0.0491 b)
Mesitylen	2.73	-.18	2.74	2.54	0.20	0.0896 b) 0.0881 b)
p-Xylol	2.70	-.21	2.71	2.59	0.12	0.0984 b)
Toluol	2.91	0.00	(2.88) c)	2.58	(0.30)	0.1118 b)
Benzol	3.23					

a) siehe [7]
b) in Äthyläther/Isopentan (1:1) bei 77 K, siehe [14]
c) Maximum wegen geringer Fluoreszenz-Intensität nicht exakt zu bestimmen.

Tabelle 5.5: Ergebnisse optischer und ESR-spektroskopischer Messungen für Komplexe mit dem Akzeptor 3,6-Dichlorphthalanhydrid (DCPA) in MTHF bei 77 K bzw. 90 K;

$h\nu_{ph}^{max}(^3A^*) = 2.88$ eV,

$E_T(^3A^*) = 3.06$ eV

D o n o r	$h\nu_c^{max}$(fl) [eV]	$h\nu_c^{max}$(ph) [eV]	Δ_{ST} [eV]	$D^m(\Delta m=2)$ [cm^{-1}]
N-Methyldiphenylamin	2.23	-	-	
N,N-Dimethyl-p-aminobenzonitril	2.32	-	-	
N-Äthylcarbazol (NEC)	2.40	2.40	0.00	
p-Aminobenzonitril	2.47	-	-	
p-Dimethoxybenzol	-	-	-	
Anisol	2.62	2.52	0.10	0.0493
Hexamethylbenzol	2.55	2.52	0.03	
Durol	2.57	2.57	0.00	-
Mesitylen	2.75	2.64	0.11	
p-Xylol	2.71	2.64	0.07	
Toluol	(2.88) a)	2.65	(0.23)	

a) Maximum wegen geringer Fluoreszenzintensität nicht exakt zu bestimmen.

Tabelle 5.6: Ergebnisse optischer Messungen für Komplexe mit dem Akzeptor Phthalanhydrid (PA) in MTHF bei 77 K; E_A^{red} = -1.31 V vs.GKE., $h\nu_{ph}^{max}(^3A^*)$ = 2.86 eV, $E_T(^3A^*)$ = 3.20 eV[a], D^m = 0.1385 cm^{-1} [b]

Donor	$E_D^{ox}-E_A^{red}$ [Vvs.GKE]	$D^{ox}-E_A^{red}-E_T$ [eV]	$h\nu_c^{max}$(fl) [eV]	$h\nu_c^{max}$(ph) [eV]	Δ_{ST} [eV]	D^m (Δm=2) [cm^{-1}]
N,N-Dimethyl-p-toluidin (DMT)	2.03		2.21			
N,N-Diäthyl-anilin (DEA)	2.07		2.33			
N,N-Dimethyl-anilin (DMA)	2.09		2.28			
N-Methyldi-phenylamin	2.22		2.36			
N-N-Dimethyl-p-aminobenzo-nitril	2.37	-.63	2.40	2.40	0.00	
N-Äthylcarba-zol (NEC)	2.43	-.61	2.55	2.55	0.00	
p-Amino-benzonitril	2.55	-.54	2.48	2.40	0.08	
p-Dimethoxy-benzol	2.65	-.55	2.59	(2.89)[d]		
Hexamethyl-benzol	2.80	-.40	2.75	2.60	0.15	
Durol	2.90	-.30	2.90	2.70	0.20	
Mesitylen	3.18	-.02	3.04	2.80	0.24	
p-Xylol	3.15	-.05	(2.99)[c]	2.85	(0.14)	b)
Toluol	3.36	+.16	(3.14)[c]	2.83	(0.31)	0.1146

a) siehe [7]

b) siehe [14]

c) Maximum wegen geringer Fluoreszenzintensität nicht exakt zu bestimmen.

d) Donor-Phosphoreszenz

Tabelle 5.7: Ergebnisse optischer Messungen für Komplexe mit dem Akzeptor Tetrafluor-p-dicyanobenzol in MTHF bei 77 K;

$h\nu_{ph}^{max}(^3A^*) = \left.\begin{matrix}2.76\\2.95\end{matrix}\right\}$ eV,

$E_T(^3A^*) = 2.95$ eV

Donor	$h\nu_c^{max}$(fl) [eV]	$h\nu_c^{max}$(ph) [eV]	Δ_{ST} [eV]
Bis-(p-N,N-dimethylamino-phenyl)methan	2.07	-	-
N,N-Dimethyl-p-toluidin (DMT)	-	-	-
N,N-Diäthylanilin (DEA)	2.12	-	-
N,N-Dimethylanilin (DMA)	2.14	-	-
N-Methyldiphenylamin	2.21	-	-
N,N-Dimethyl-p-aminobenzonitril	2.40	2.37	0.03
N-Äthylcarbazol (NEC)	2.43	2.42	0.01
p-Aminobenzonitril	2.39	-	-
p-Dimethoxybenzol	-	-	-
Anisol	2.70	2.52	0.18
Hexamethylbenzol	2.62	2.40	0.22
Durol	2.76	2.49	0.27
Mesitylen	2.88	2.48	0.40
p-Xylol	2.99	2.74 strukt.	0.25

Tabelle 5.8: Ergebnisse optischer Messungen und einige D^m-Werte [b] für Komplexe mit dem Akzeptor 1,2,4,5-Tetracyanobenzol (TCNB) in MTHF bzw. Äthanol bei 77 K;
E_A^{red} = -0.71 V vs.GKE., $h\nu_{ph}^{max}(^3A^*)$ = 2.63 eV[a],
$E_T(^3A^*)$ = 2.81 eV[a], D^m = 0.1320 cm^{-1} [c]

D o n o r	$E_D^{ox}-E_A^{red}$ [Vvs.GKE]	$E_D^{ox}-E_A^{red}-E_T$ [eV]	$h\nu_c^{max}$(fl) [eV]	$h\nu_c^{max}$(ph) [eV]	Δ_{ST} [eV]	D^m (Δm=2) [cm^{-1}]
N-Methyldiphenylamin	1.62		1.98	-	-	
N,N-Dimethyl-p-aminobenzonitril	1.77		2.14	-	-	
N-Äthylcarbazol (NEC)	1.83	-0.98	2.22	2.22	0.00	
p-Aminobenzonitril	1.95		2.24	-	-	
Anisol	2.47	-0.34	2.47	2.42	0.05	
Hexamethylbenzol	2.20	-.61	2.40	2.32	0.08	0.040[d]
Pentamethylbenzol	2.30	-.51	2.40[b]	2.27[b]	0.13[b]	0.0452[b]
Durol	2.30	-.51	2.49	2.43	0.06	0.0502[b]
Mesitylen	2.58	-.23	2.69	2.43	0.26	0.0844[b]
p-Xylol	2.55	-.26	2.71[b]	2.52[b]	0.19[b]	0.0880[b]
o-Xylol	2.67	-.14	2.75[b]	2.49[b]	0.26[b]	0.0918[b]
m-Xylol	2.69	-.12	2.75[b]	2.49[b]	0.26[b]	0.0950[b]
Toluol	2.76	-.05	2.86	2.50	0.36	0.1189[b]
Benzol	3.08	+.27	3.26[b]	strukt. 2.59[b] strukt.	0.47[b]	0.1238[b]

a) siehe [7]
b) in Äthanol bei 77 K, siehe [10]
c) siehe [74]
d) in Äthanol bei 77 K, korrigierter Wert, siehe [15]

abelle 5.9: Ergebnisse optischer und ESR-spektroskopischer Messungen für Komplexe mit dem Akzeptor s-Tricyanobenzol in MTHF bei 77 K bzw. 90 K;
E_A^{red} = -1.50 V vs.GKE., $h\nu_{ph}^{max}(^3A^*)$ = 2.89 / 3.00 eV,
$E_T(^3A^*)$ = 3.20 eV[a], D^m = 0.1567 cm^{-1} 3.17 [a]

D o n o r	$E_D^{ox}-E_A^{red}$ [Vvs.GKE]	$E_D^{ox}-E_A^{red}-E_T$ [eV]	$h\nu_c^{max}$(fl) [eV]	$h\nu_c^{max}$(ph) [eV]	Δ_{ST} [eV]	D^m (Δm=2) [cm^{-1}]
,N-Dime-hyl-p-nisidin	2.08	-.92	2.19	-	-	
is-(p-N,N-imethyl-minophe-yl)methan	2.18	-1.02	2.32	2.31	0.01	
,N-Dime-hyl-p-to-uidin(DMT)	2.22	-.98	2.32	2.31	0.01	
,N-Diä-hylanilin DEA)	2.26	-.94	2.38	2.37	0.01	
,N-Dime-hylanilin DMA)	2.28	-.92	2.39	2.38	0.01	-
-Methyl-nilin	2.30	-.90	2.39	2.39	0.00	
-Methyldi-henylamin	2.41	-.63	2.47	2.43	0.04	0.0364
nilin	2.43	-.77	2.44	2.42	0.02	0.0362
,N-Dime-hyl-p-minoben-onitril	2.56	-.44	2.58	2.50	0.08	0.0382
-Äthylcar-azol (NEC)	2.62	-.42	2.75	2.64	0.11	0.0417
-Amino-enzonitril	2.74	-.35	2.67	2.49	0.18	0.0432
-Dime-hoxybenzol	2.84	-.36	2.59	2.50	0.09	0.0385
examethyl-enzol	2.99	-.21	2.98	2.62	0.36	0.0557[a]
urol	3.09	-.11	3.16	2.81	0.35	0.0698[a]
esitylen	3.37	+.17	3.32	2.82[a]	0.49	0.1237[a]
oluol	3.55			2.98[a]		0.1478[a]

) in Äthyläther/Isopentan (1:1) bei 77 K, siehe [13]

Tabelle 5.10: Ergebnisse optischer und ESR-spektroskopischer Messungen für Komplexe mit dem Akzeptor p-Dicyanobenzol in MTHF bei 77 K bzw. 90 K;
E_A^{red} = -1.55 V vs.GKE., $h\nu_{ph}^{max}(^3A^*)$ = 2.76 / 2.90 / 3.07 eV,
$E_T(^3A^*)$ = 3.05 eV[a], D^m = 0.1315 cm^{-1}

Donor	$E_D^{ox}-E_A^{red}$ [Vvs.GKE]	$E_D^{ox}-E_A^{red}-E_T$ [eV]	$h\nu_c^{max}$(fl) [eV]	$h\nu_c^{max}$(ph) [eV]	Δ_{ST} [eV]	D^m ($\Delta m=2$) [cm^{-1}]
N,N-Dimethyl-p-anisidin	2.13		2.33	-	-	
N,N-Dimethyl-p-toluidin (DMT)	2.27	-.78	2.37	2.37	0.00	
N,N-Diäthyl-anilin (DEA)	2.31	-.74	2.47	2.44	0.03	
N,N-Dimethyl-anilin (DMA)	2.33	-.72	2.44	2.43	0.01	
N-Methyl-anilin	2.35	-.70	2.49	2.48	0.01	
N-Methyldi-phenylamin	2.46	-.58	2.52	2.50	0.02	
Anilin	2.48	-.57	2.49	2.47	0.02	-
N,N-Dimethyl-p-aminobenzo-nitril	2.61	-.39	2.64	2.53	0.11	0.0437
N-Äthylcarba-zol (NEC)	2.67	-.37	2.85	2.62	0.23	0.0537
p-Amino-benzonitril	2.79	-.26	2.69	2.52	0.17	0.0519
p-Dimethoxy-benzol	2.89	-.16	2.52	2.50	0.02	-
Hexamethyl-benzol	3.04	-.01	3.09	2.69 strukt.	0.50	0.0807[b]
Pentamethyl-benzol	3.14	+.09		2.74[b] strukt.		0.0929[b]
Durol	3.14	+.09	3.25	(2.80) strukt.	(0.45)	0.1105[b]
Mesitylen	3.42	+.37	3.35	2.78 strukt.	0.57	0.1166[b]

a) siehe [72]

b) in Äthanol bei 77 K, siehe [12]

Tabelle 5.11: Ergebnisse optischer und ESR-spektroskopischer Messungen für Komplexe mit dem Akzeptor o-Dicyanobenzol in MTHF bei 77 K bzw. 90 K; E_A^{red} = -1.70 V vs. GKE., $h\nu_{ph}^{max}(^3A^*)$ = 2.80 / 2.94 / 3.12 } eV, $E_T(^3A^*)$ = 3.14 eV[a)]

Donor	$E_D^{ox}-E_A^{red}$ [V vs. GKE]	$E_D^{ox}-E_A^{red}-E_T$ [eV]	$h\nu_c^{max}$(fl) [eV]	$h\nu_c^{max}$(ph) [eV]	Δ_{ST} [eV]	D^m ($\Delta m=2$) [cm^{-1}]
N,N-Dimethyl-p-anisidin	2.28		2.37	-	-	
Bis-(p-N,N-dimethylamino-phenyl)methan	2.38	-.76	2.39	2.39	0.00	
N,N-Dimethyl-p-toluidin (DMT)	2.42	-.72	2.42	2.42	0.00	
N,N-Diäthyl-anilin (DEA)	2.46	-.68	2.53	2.49	0.04	-
N,N-Dimethyl-anilin (DMA)	2.48	-.66	2.49	2.47	0.02	-
N-Methyl-anilin	2.50	-.64	2.50	2.48	0.02	0.0391
N-Methyldi-phenylamin	2.61	-.43	2.57	2.54	0.03	0.0391
Anilin	2.63	-.51	2.55	2.49	0.06	0.0410
N,N-Dimethyl-p-amino-benzonitril	2.76	-.24	2.69	2.50	0.19	0.0437
N-Äthyl-carbazol (NEC)	2.82	-.22	2.88	2.65	0.23	0.0478
p-Amino-benzonitril	2.94	-.15	2.73	2.45	0.28	0.0469
p-Dimethoxy-benzol	3.04	-.10	2.68	2.53	0.15	0.0450
Hexamethyl-benzol	3.19	+.05	3.11	2.73	0.38	0.0888[b)]
Pentamethyl-benzol	3.29	+.15		2.75[b)]		0.1039[b)]
Durol	3.29	+.15	3.22	2.81 strukt.	0.41	-[b)]
Mesitylen	3.57	+.43	3.35	2.81	0.54	0.1327[b)]

a) siehe [72] b) in Äthanol bei 77 K, siehe [12]

Tabelle 5.12: Ergebnisse optischer und ESR-spektroskopischer Messungen für Komplexe mit dem Akzeptor m-Dicyanobenzol in MTHF bei 77 K bzw. 90 K; E_A^{red} = -1.75V vs. GKE., $h\nu_{ph}^{max}(^3A^*)$ = 2.60 / 2.78 / 2.96 eV, $E_T(^3A^*)$ = 3.24 eV [a], D^m = 0.1481 cm^{-1} [c]

Donor	$E_D^{ox}-E_A^{red}$ [Vvs.GKE]	$E_D^{ox}-E_A^{red}-E_T$ [eV]	$h\nu_c^{max}$(fl) [eV]	$h\nu_c^{max}$(ph) [eV]	Δ_{ST} [eV]	D^m ($\Delta m=2$) [cm^{-1}]
N,N-Dimethyl-p-anisidin	2.33	-.67	2.40	2.39	0.01	
Bis-(p-N,N-dimethylamino-phenyl)methan	2.43	-.78	2.54	2.53	0.01	
N,N-Dimethyl-p-toluidin (DMT)	2.47	-.74	2.54	2.50	0.04	0.0372
N,N-Diäthyl-anilin (DEA)	2.51	-.73	2.65	2.58	0.07	0.0387
N,N-Dimethyl-anilin (DMA)	2.53	-.71	2.59	2.55	0.04	0.0378
N-Methyl-anilin	2.55	-.69	2.64	2.55	0.09	0.0412
N-Methyl-diphenylamin	2.66	-.38	2.73	2.58	0.15	0.0420
Anilin	2.68	-.56	2.64	2.53	0.11	0.0399
N,N-Dimethyl-p-amino-benzonitril	2.81	-.19	2.85	2.54	0.31	0.0521
p-Dimethoxy-benzol	3.09	-.15	2.88	(2.88) [b]		-
Hexamethyl-benzol	3.24	0.0	3.26	2.85	0.41	0.0889 [a]
Pentamethyl-benzol	3.34	+.10		2.86 [a]		- [a]
Durol	3.34	+.10	3.35	2.88	0.53	0.1256 [a]
Mesitylen	3.62	+.38	3.35	2.90	0.55	- [a]

a) in Äthanol bei 77 K, siehe [12]

b) Donor-Phosphoreszenz, D^m = 0.1433 cm^{-1}

c) siehe [74]

Tabelle 5.13: Ergebnisse optischer und ESR-spektroskopischer Messungen für Komplexe mit dem Akzeptor Benzonitril in MTHF bei 77 K bzw. 90 K; E_A^{red} = -2.35 V vs.GKE., $h\nu_{ph}^{o,o}(^3A^*)$ = 3.33 eV, $E_T(^3A^*)$ = 3.33 eV[a], D^m = 0.1398 cm^{-1} d)

Donor	$E_D^{ox}-E_A^{red}$ [Vvs.GKE]	$E_D^{ox}-E_A^{red}-E_T$ [eV]	$h\nu_c^{max}$(fl) [eV]	$h\nu_c^{max}$(ph) [eV]	Δ_{ST} [eV]	D^m ($\Delta m=2$) [cm^{-1}]
N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin (TMPD)	2.51		2.38	-	-	
p-Aminophenol	2.72	-.25	2.59	2.52	0.07	
N,N-Dimethyl-p-anisidin	2.93	-.07	2.67[b]	2.52[b]	0.15	0.0437[b]
Bis-(p-N,N-dimethylaminophenyl)methan	3.03	-.18	2.80[b]	2.63[b]	0.17	0.0404[b]
N,N-Dimethyl-p-toluidin (DMT)	3.07	-.14	2.88	2.69	0.19	0.0451
N,N-Diäthylanilin (DEA)	3.11	-.22	2.96	2.71	0.25	0.0474
N,N-Dimethylanilin (DMA)	3.13	-.20	2.90	2.73	0.17	0.0484
N-Methylanilin	3.15	-.09	2.98	2.67	0.31	0.0486
Anilin	3.28	-.05	3.00	2.63	0.37	0.0537
p,N-Dimethylamino-benzonitril	3.41	+.41	3.27[b]	(2.82)[b] strukt.	0.55	0.1074[b]
1,4-Dimethoxybenzol	3.69		-	(2.94)[c]	-	

a) siehe [72]

b) gemessen in Benzonitril

c) Donor-Phosphoreszenz

d) siehe [74]

Tabelle 5.14: Ergebnisse optischer Messungen für Komplexe mit dem Akzeptor Pyromellithsäuretetraäthylester in MTHF bei 77 K;

$h\nu_{ph}^{max}(^3A^*)$ = 2.78 eV,

$E_T(^3A^*)$ = 3.12 eV

D o n o r	$h\nu_c^{max}$(fl) [eV]	$h\nu_c^{max}$(ph) [eV]	Δ_{ST} [eV]
Bis-(p-N,N-dimethylamino-phenyl)methan	2.29	-	-
N,N-Dimethyl-p-toluidin (DMT)	2.23	-	-
N,N-Diäthylanilin (DEA)	2.32	-	-
N,N-Dimethylanilin (DMA)	2.34	-	-
N-Methylanilin	2.28	-	-
N-Methyldiphenylamin	2.37	-	-
N,N-Dimethyl-p-aminobenzonitril	2.47	2.47	0.00
N-Äthylcarbazol (NEC)	2.57	2.49	0.08
p-Dimethoxybenzol	2.49	-	-
Anisol	2.90	2.64	0.26
Durol	(2.94) a)	2.75	(0.19)
Mesitylen	3.14	2.68	0.46
p-Xylol	(3.04) a)	2.75	(0.29)
Toluol	(3.35) a)	2.74	(0.61)

a) Maximum wegen geringer Fluoreszenzintensität nicht exakt zu bestimmen.

Tabelle 5.15: Ergebnisse optischer Messungen für Komplexe mit dem Akzeptor p-Benzoldicarbonsäure-dimethylester in MTHF bei 77 K;
E_A^{red} = -1.73 V vs.GKE., $h\nu_{ph}^{max}(^3A^*)$ = 2.90 eV,
$E_T(^3A^*)$ = 3.16 eV[a)]

D o n o r	$E_D^{ox}-E_A^{red}$ [Vvs.GKE.]	$h\nu_c^{max}$(fl) [eV]	$h\nu_c^{max}$(ph) [eV]	Δ_{ST} [eV]
N,N-Dimethyl-p-anisidin	2.31	2.34	-	-
Bis-(p-N,N-dimethyl-aminophenyl)methan	2.41	2.38	-	-
N,N-Dimethyl-p-toluidin (DMT)	2.45	2.37	-	-
N,N-Diäthylanilin (DEA)	2.49	2.48	2.48	0.00
N,N-Dimethylanilin (DMA)	2.51	2.45	2.45	0.00
N-Methylanilin	2.53	2.49	2.47	0.02
N-Methyldiphenylamin	2.64	2.53	2.52	0.01
Anilin	2.66	2.46	-	-
N,N-Dimethyl-p-aminobenzonitril	2.79	2.63	2.49	0.14
N-Äthylcarbazol (NEC)	2.85	2.80	2.62	0.18
p-Aminobenzonitril	2.97	2.67	2.39	0.28
p-Dimethoxybenzol	3.07	2.71	2.54	0.17
Hexamethylbenzol	3.22	3.07	2.88	0.22
Durol	3.32	3.19	2.86	0.33
Mesitylen	3.60	3.27	2.85	0.42

a) siehe [73)]

Tabelle 5.16: Ergebnisse optischer Messungen für Komplexe mit dem Akzeptor o-Benzoldicarbonsäure-dimethylester in MTHF bei 77 K;
E_A^{red} = -2.02 V vs. GKE., $h\nu_{ph}^{max}(^3A^*)$ = 2.74 eV,
$E_T(^3A^*)$ = 3.08 eV[a)]

D o n o r	$E_D^{ox}-E_A^{red}$ [Vvs.GKE]	$h\nu_c^{max}$(fl) [eV]	$h\nu_c^{max}$(ph) [eV]	Δ_{ST} [eV]
N,N-Dimethyl-p-anisidin	2.60	2.44	-	-
N,N-Dimethyl-p-toluidin (DMT)	2.74	2.49	2.49	0.00
N,N-Diäthylanilin (DEA)	2.78	2.60	2.58	0.02
N,N-Dimethylanilin (DMA)	2.80	2.54	2.54	0.00
N-Methylanilin	2.82	2.52	2.48	0.04
N-Methyldiphenylamin	2.93	2.64	2.58	0.06
Anilin	2.95	2.67	2.63	0.04
p-Aminobenzonitril	3.26	2.83	2.67	0.16
p-Dimethoxybenzol	3.36	2.90	2.86	0.04

a) siehe [73)]

Tabelle 5.17: Ergebnisse optischer Messungen für Komplexe mit dem Akzeptor m-Benzoldicarbonsäure-dimethylester in MTHF bei 77 K;
E_A^{red} = -2.03 V vs.GKE., $h\nu_{ph}^{max}(^3A^*)$ = 2.90 eV,
$E_T(^3A^*)$ = 3.34 eV[a)]

D o n o r	$E_D^{ox}-E_A^{red}$ [Vvs.GKE]	$h\nu_c^{max}$(fl) [eV]	$h\nu_c^{max}$(ph) [eV]	Δ_{ST} [eV]
N,N-Dimethyl-p-anisidin	2.61	2.47	-	-
Bis-(p-N,N-dimethyl-aminophenyl)methan	2.71	2.60	2.59	0.01
N,N-Dimethyl-p-toluidin (DMT)	2.75	2.59	2.59	0.00
N,N-Diäthylanilin (DEA)	2.79	2.68	2.64	0.04
N,N-Dimethylanilin (DMA)	2.81	2.65	2.62	0.03
N-Methyldiphenylamin	2.94	2.73	2.63	0.10
Anilin	2.96	2.64	2.54	0.10
N,N-Dimethyl-p-aminobenzonitril	3.09	2.86	2.73	0.13
p-Dimethoxybenzol	3.37	2.98	2.89	0.09

a) siehe [73)]

Tabelle 5.18: Ergebnisse optischer Messungen für Komplexe mit dem Akzeptor Salicylsäuremethylester in MTHF bei 77 K;
E_A^{red} = -2.18 V vs.GKE.

D o n o r	$E_D^{ox}-E_A^{red}$ [Vvs.GKE]	$h\nu_c^{max}$(fl) [eV]	$h\nu_c^{max}$(ph) [eV]	Δ_{ST} [eV]
Bis-(p-N,N-dimethyl-aminophenyl)methan	2.86	2.58	2.55	0.03
N,N-Dimethyl-p-toluidin (DMT)	2.90	2.62	2.58	0.04
N,N-Diäthylanilin (DEA)	2.94	2.71	2.64	0.07
N,N-Dimethylanilin (DMA)	2.96	2.65	2.58	0.07
N-Methylanilin	2.98	2.67	2.53	0.14

Tabelle 5.19: Ergebnisse optischer Messungen für Komplexe mit dem Akzeptor Benzoesäuremethylester in MTHF bei 77 K;

E_A^{red} = -2.29 V vs.GKE., $h\nu_{ph}^{max}(^3A^*)$ = 2.90 / 3.09 eV,

$E_T(^3A^*)$ = 3.38 eV [a]

D o n o r	$E_D^{ox}-E_A^{red}$ [Vvs.GKE]	$h\nu_c^{max}$(fl) [eV]	$h\nu_c^{max}$(ph) [eV]	Δ_{ST} [eV]
Bis-(p-N,N-dimethyl-aminophenyl)methan	2.97	2.59	2.59	0.00
N,N-Dimethyl-p-toluidin (DMT)	3.01	2.67	2.59	0.08
N,N-Diäthylanilin (DEA)	3.05	2.84	2.74	0.10
N,N-Dimethylanilin (DMA)	3.07	2.74	2.70	0.04

a) siehe [73]

Tabelle 5.20: Phosphoreszenz-Maxima und -Abklingzeiten einiger Benzolderivate und ihrer CT-Komplexe in MTHF bei 77 K.

Akzeptor	D o n o r	$h\nu_c^{max}$(ph) [eV]	τ_{ph}^{A} [sec]	τ_{ph}^{D} [sec]	τ'_{ph} [sec]
s-Tricyano-benzol	Bis-(p-N,N-dimethylamino-phenyl)methan	2.31	7.0[a]	2.7	0.2
"	DMT	2.31		3.0	0.3
"	DEA	2.37		2.6	0.8
"	DMA	2.38		2.5	
"	N-Methylanilin	2.39		3.8	0.8
"	Anilin	2.42		3.7	0.7
"	N,N-Dimethyl-p-aminobenzonitril	2.50			3.1
"	p-Dimethoxy-benzol	2.50			1.0
p-Dicyano-benzol	DMT	2.37	1.7	3.0	0.4
"	DMA	2.43	2.1[b]	2.5	0.5
"	Anilin	2.47		3.7	1.2
o-Dicyano-benzol	N,N-Dimethyl-p-aminobenzonitril	2.50	3.5		3.1[c]
"	p-Dimethoxy-benzol	2.53	3.7[b]		1.1 1.1[d]
m-Dicyano-benzol	DMT	2.50	4.1	3.0	1.9
"	DEA	2.58	5.1[b]	2.6	3.6
"	DMA	2.55		2.5	2.4
Benzonitril	N,N-Dimethyl-p-anisidin	2.52[e]		2.5	0.9[e]
"	DMT	2.69		3.0	3.5[c]
"	DMA	2.73		2.5	2.8[c]
Benzol-p-dicarbonsäuredimethylester	DMA	2.45	2.6	2.5	1.5

a) siehe [13], b) siehe [12], c) Mittelwert verschiedener Messungen.

d) Abklingzeit des ESR-$\Delta m=2$-Signals bei 90 K.

e) in Benzonitril

Tabelle 5.21: Daten zur Bestimmung der D^m-Werte von molekularen Komplexen im Triplettzustand

A	D	ν[MHz]	H_{min}[G]	D^m[cm^{-1}]
TCPA	Anisol	9224.7	1605.8	0.0580
	Mesitylen	9228.7	1550.8	0.0896
DCPA	Anisol	9227.5	1618.0	0.0493
s-Tricyano-benzol	N-Methyldiphenylamin	9230.4	1631.6	0.0364
	Anilin	9230.3	1631.7	0.0362
	N,N-Dimethyl-p-aminobenzo-nitril	9231.3	1630.2	0.0382
	NEC	9229.7	1626.5	0.0417
	p-Aminobenzonitril	9227.2	1624.6	0.0432
	p-Dimethoxybenzol	9234.4	1630.4	0.0385
p-Dicyano-benzol	N,N-Dimethyl-p-amino-benzonitril	9236.7	1625.8	0.0437
	NEC	9226.6	1612.5	0.0537
	p-Aminobenzonitril	9225.9	1614.6	0.0519
o-Dicyano-benzol	N-Methyldiphenylamin	9230.4	1629.1	0.0391
	Anilin	9228.5	1627.0	0.0410
	N,N-Dimethyl-p-amino-benzonitril	9226.3	1623.9	0.0437
	NEC	9226.9	1619.6	0.0478
	p-Aminobenzonitril	9226.9	1620.3	0.0469
	p-Dimethoxybenzol	9232.6	1623.7	0.0450
m-Dicano-benzol	DMT	9233.3	1631.6	0.0372
	DEA	9236.3	1630.0	0.0387
	DMA	9237.6	1637.7	0.0378
	N-Methyldiphenylamin	9229.7	1626.4	0.0420
	Anilin	9227.7	1627.9	0.0399
	N,N-Dimethyl-p-amino-benzonitril	9230.7	1615.3	0.0521
Benzo-nitril	N,N-Dimethyl-p-anisidin[a)]	9238.7	1626.2	0.0437
	Bis-(p-N,N-dimethylamino-phenyl)methan [a)]	9234.5	1628.7	0.0404
	DMT	9235.7	1624.2	0.0451
	DEA	9228.7	1620.4	0.0474
	DMA	9228.8	1618.7	0.0484
	N-Methylanilin	9229.8	1619.2	0.0486
	Anilin			0.0537
	N,N-Dimethyl-p-amino-benzonitril	9229.6	1507.4	0.1074

a) in Benzonitril

Tabelle 5.22: Daten zur Bestimmung der D^m-Werte von Triplettzuständen einiger Moleküle

	ν[MHz]	H_{min}[G]	D^m[cm^{-1}]
p-Dicyanobenzol	9235.1	1433.9	0.1315
Benzol-m-dicarbonsäure-dimethylester	9236.1	1360.3	0.1506
N,N-Dimethyl-p-anisidin	9238.7	1530.3	0.1007
Bis-(p-N,N-Dimethylamino-phenyl)methan	9229.0	1472.9	0.1192
N,N-Dimethyl-p-toluidin (DMT)	9235.0	1476.3	0.1184
N,N-Dimethylanilin (DMA)	9227.1	1462.9	0.1223
N-Methylanilin	9230.8	1459.3	0.1237
N-Methyldiphenylamin	9227.3	1572.2	(0.0791) [a]
N-Äthylcarbazol (NEC)	9232.7	1523.1	0.1016
p-Aminobenzonitril	9227.6	1492.2	0.1127
p-Dimethoxybenzol	9231.8	1390.1	0.1431

a) D^m-Wert eines Dimeren (vgl. Kap. 8.2)

Tabelle 5.24: Daten für einige Komplexe mit primären und sekundären Aminen in MTHF bei 77 K bzw. 90 K

Akzeptor	Donor	$E_D^{ox}-E_A^{red}$ [Vvs.GKE]	$h\nu_c^{max}$(fl) [eV]	$h\nu_c^{max}$(ph) [eV]	Δ_{ST} [eV]	D^m [cm^{-1}]
m-Dicyano-benzol	N-Methyl-anilin	2.55	2.64	2.55	0.09	0.0412
Benzonitril	"	3.15	2.98	2.67	0.31	0.0486
s-Tricyano-benzol	Anilin	2.43	2.44	2.42	0.02	0.0362
o-Dicyano-benzol	"	2.63	2.55	2.49	0.06	0.0410
m-Dicyano-benzol	"	2.68	2.64	2.53	0.11	0.0399
Benzonitril	"	3.28	3.00	2.63	0.37	0.0537
s-Tricyano-benzol	p-Amino-benzoni-tril	2.74	2.67	2.49	0.18	0.0432
p-Dicyano-benzol	"	2.79	2.69	2.52	0.17	0.0519
o-Dicyano-benzol	"	2.94	2.73	2.45	0.28	0.0469

Tabelle 5.23: Daten zur Bestimmung des CT-Charakters einiger Komplexe im Triplettzustand.
Einige dieser Daten wurden der Literatur entnommen (s. Tab. 5.1 und 5.2 sowie 5.9 - 5.13)

Akzeptor	Donor	$E_T(^3A^*)$ [eV]	$E_T(^3D^*)$ [eV]	$E_D^{ox}-E_A^{red}$ [Vvs.GKE]	$E_D^{ox}-E_A^{red}-E_T$ [eV]	$D^m(^3A^*)$ [cm^{-1}]	$D^m(^3D^*)$ [cm^{-1}]	$D^m(K)$ [cm^{-1}]	c_{1o}^2	c_{1u}^2
s-Tricyano-benzol	N-Methyldi-phenylamin	3.20	3.04	2.41	-0.63	0.1567	(0.0791) a)	0.0364		
	Anilin		3.37	2.43	-0.77		0.1317	0.0362	.91	.67
	N,N-Di-methyl-p-amino-benzonitril		3.00	2.56	-0.44		0.1101	0.0382	.84	.54
	NEC		3.04	2.62	-0.42		0.1016	0.0417	.77	.48
	p-Amino-benzonitril		3.09	2.74	-0.35		0.1127	0.0432	.79	.51
	p-Dimethoxy-benzol		3.26	2.84	-0.36		0.1431	0.0385	.89	.65
	Hexamethyl-benzol		3.44	2.99	-0.21		0.130	0.0557	.76	.56
	Durol		3.52	3.09	-0.11		0.1568	0.0698	.66	.48
	Mesitylen		3.54	3.37	+0.17		0.147	0.1237	.25	.18
	Toluol		>3.5	3.55	+0.35			0.1478	.07	.05
p-Dicyano-benzol	N,N-Di-methyl-p-amino-benzonitril	3.05	3.00	2.61	-0.39	0.1315	0.1101	0.0437	.77	.49
	NEC		3.04	2.67	-0.37		0.1016	0.0537	.62	.38
	p-Amino-benzonitril		3.09	2.79	-0.26		0.1127	0.0519	.74	.51
	Hexamethyl-benzol		3.44	3.04	-0.01		0.130	0.0807	.47	.33
	Pentamethyl-benzol		3.54	3.14	+0.09		0.1426	0.0927	.36	.25
	Durol		3.52	3.14	+0.09		0.1568	0.1105	.20	.13
	Mesitylen		3.54	3.42	+0.37		0.147	0.1166	.14	.10

benzol	anilin	3.14	3.24	2.50	-0.64	0.1458	0.1237	0.0391	.88	.63
	N-Methyldi-phenylamin		3.04	2.61	-0.43		(0.0791 [a])	0.0391		
	Anilin		3.37	2.63	-0.41		0.1317	0.0410	.86	.62
	N-N-Di-methyl-p-amino-benzonitril		3.00	2.76	-0.24		0.1101	0.0437	.77	.49
	NEC		3.04	2.82	-0.22		0.1016	0.0478	.70	.43
	p-Amino-benzonitril		3.09	2.94	-0.15		0.1127	0.0469	.74	.48
	p-Dimethoxy-benzol		3.26	3.04	-0.10		0.1431	0.0450	.83	.59
	Hexamethyl-benzol		3.44	3.19	+0.05		0.130	0.0888	.47	.34
	Pentamethyl-benzol		3.54	3.29	+0.15		0.1426	0.1039	.34	.25
	Mesitylen		3.54	3.57	+0.43		0.147	0.1327	.11	.08
m-Dicyano-benzol	DMT	3.24	3.21	2.47	-0.74	0.1481	0.1184	0.0372	.86	.57
	DEA		3.33	2.51	-0.73		0.1162	0.0387	.88	.63
	DMA		3.35	2.53	-0.71		0.1223	0.0378	.89	.64
	N-Methyl-anilin		3.24	2.55	-0.69		0.1237	0.0412	{.86 [b] .83 [c]}	{.62 [b] .56 [c]}
	N-Methyldi-phenylamin		3.04	2.66	-0.38		(0.0791 [a])	0.0420		
	Anilin		3.37	2.68	-0.56		0.1317	0.0399	.87	.63
	N,N-Di-methyl-p-amino-benzonitril		3.00	2.81	-0.19		0.1101	0.0521	.68	.43
	Hexamethyl-benzol		3.44	3.24	0.00		0.130	0.0889	.48	.34
	Durol		3.52	3.34	+0.10		0.1568	0.1256	.18	.13
Benzonitril	N,N-Di-methyl-p-anisidin	3.33	3.00	2.93	-0.07	0.1398	0.1007	0.0437	.75	.46
	Bis(p-N,N-dimethyl-amino-phenyl) methan		3.21	3.03	-0.18		0.1192	0.0404	.83	.55
	DMT		3.21	3.07	-0.14		0.1184	0.0451	.78	.51
	DEA		3.33	3.11	-0.22		0.1162	0.0474	{.80 [b] .75 [c]}	{.56 [b] .49 [c]}
	DMA		3.35	3.13	-0.20		0.1223	0.0484	.79	.56
	N-Methyl-anilin		3.24	3.15	-0.09		0.1237	0.0486	.75	.51
	Anilin		3.37	3.28	-0.05		0.1317	0.0537	.74	.53
	N,N-Di-methylo-amino-benzonitril		3.00	3.41	+0.41		0.1101	0.1074	.03	.02

a) D^m-Wert eines Dimeren (vgl. Kap. 8.2)

b) berechnet mit $c_2 = 0$ (s. Text)

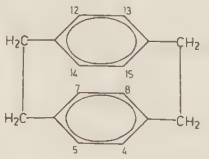
c) berechnet mit $c_3 = 0$ (s. Text)

6. Cyclophane

6.1. Einführung

Verknüpft man zwei aromatische Ringsysteme durch zwei Methylenbrücken mit jeweils n Kohlenstoffatomen, so erhält man Cyclophane. Für n=2 ist in diesen Molekülen die relative geometrische Lage der Aromaten zueinander festgelegt. Man kann deshalb an diesen Molekülen Wechselwirkungen zwischen den Ringsystemen wie Exciton-Wechselwirkung und Ladungsübertragung durch Vergleich mit den Monomeren studieren, ohne daß Diffusionsabhängigkeit, zufällige Orientierungen der Komponenten oder Lösungsmitteleffekte die Ergebnisse wesentlich beeinflussen.

Cyclophane mit n=2 können jedoch andererseits nur bedingt mit Komplexen zwischen zwei getrennten Molekülen verglichen werden, weil die Planarität der aromatischen Ringe durch die kurzen Alkanketten gestört wird. Der Abstand zwischen den Ringsystemen, der durch die Alkanketten starr festgelegt ist, beträgt z.B. bei [2.2]-Paracyclophan (I) im Grundzustand 2.83 bis 3.09 Å [79-81].



I

Im angeregten Singlett- und Triplettzustand sind zwar

relativ zum Grundzustand kleine Veränderungen der Struktur durch Verdrillung um eine Achse senkrecht zu den Ringebenen möglich[82], am Abstand der aromatischen Ringe kann sich jedoch aus sterischen Gründen nur wenig ändern.

Das Phosphoreszenz-Spektrum von [2.2]Paracyclophan ist im Gegensatz zu dem des Monomeren p-Xylol kaum strukturiert und um ca. 5000 cm^{-1} rotverschoben gegenüber der Phosphoreszenz von Benzol[83]. Diese Emission wird daher als Phosphoreszenz eines Benzol-Dimeren aufgefaßt, dessen Triplettzustand ebenso wie der Singlettzustand[84] durch CT- und Exciton-Wechselwirkung stabilisiert ist[83]. Auf der Grundlage dieses Modells sollen auch die ESR-Spektren der in diesem Kapitel untersuchten Cyclophane interpretiert werden.

Bramwell und Gendell[86] haben die Triplettzustände mehrerer Paracyclophane ESR-spektroskopisch untersucht. Sie fanden eine Verkleinerung aller D^m-Werte gegenüber dem von Benzol. Diese Beobachtung läßt auf eine Wechselwirkung zwischen den aromatischen Ringen eines Paracyclophan-Moleküls (Ring-Ring-Wechselwirkung) schließen, die mindestens zum Teil auf Ladungsresonanz zurückgeführt werden muß (s. Abschnitt 6.5).

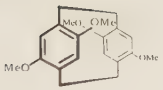
6.2. Einfluß von Substituenten auf die Ring-Ring-Wechselwirkung in [2.2]Paracyclophan-Derivaten

Von Staab et al.[85] wurden [2.2]Paracyclophan-Derivate untersucht, in denen einer der Benzolringe durch entsprechende Substituenten Donor-Eigenschaften und der andere Akzeptor-Eigenschaften besitzt. Diese Moleküle zeigten zusätzlich zur Paracyclophan-Absorption eine strukturlose und gegenüber den Monomeren rotverschobene CT-Absorption. Diese Absorption ist bei Derivaten mit parallel angeordneten Substituenten ("pseudo-gem"-Derivate) um einen Faktor 3-15 stärker als bei Derivaten, in denen die Substituenten nicht-parallel angeordnet sind ("pseudo-ortho"-Derivate)[85].

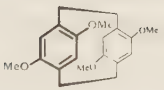
Daraus kann man schließen, daß die Ring-Ring-Wechselwirkung sowohl von den Substituenten selbst als auch sehr stark von deren Orientierung zueinander abhängig ist. Diese Abhängigkeit der Cyclophaneigenschaften von der Orientierung der Substituenten soll im folgenden an der Verbindung pseudo-ortho-4,7,12,15-Tetramethoxy[2.2]-paracyclophan (II) und dem entsprechenden geminalen Derivat (III) untersucht werden.*

---

* Ich bedanke mich bei Prof. Dr. H.A. Staab, Heidelberg, der diese beiden Verbindungen sowie das [2.2](4,4')Biphenylophan (Abschnitt 6.3) und eine Probe des anti-[2.2](1,4)Naphthalinophans (Abschnitt 6.4) zur Verfügung stellte.



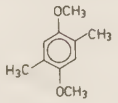
II



III

Ein Unterschied in den Absorptionsspektren dieser beiden Verbindungen ist ebenso wie bei den von Staab et al.[85] untersuchten CT-Paracyclophan-Derivaten vorhanden, allerdings in geringerem Maße. Das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten $\frac{\varepsilon_{gem}}{\varepsilon_{ortho}}$ für das jeweils langwelligste Absorptionsmaximum der Tetramethoxy-Paracyclophane (λ_{max} = 310 nm für das gem- und λ_{max} = 318 nm für das ortho-Derivat) beträgt 1.4 (bei Staab et al. 3-15).

Die Phosphoreszenz ist in beiden Fällen unstrukturiert (Maximum beim ortho-substituierten Paracyclophan 2.29 eV, bei der geminalen Verbindung 2.27 eV). Ein Vergleich mit dem Monomeren 1,4-Dimethoxy-2,5-dimethylbenzol (IV)* (Phosphoreszenz-Maximum 2.86 eV) deutet darauf hin, daß in den Triplettzuständen dieser Paracyclophane eine starke Wechselwirkung zwischen den beiden methoxysubsti-



IV

---

* Für die Zusendung einer Probe dieser Substanz bedanke ich mich bei Dr. J. Verhoeven, Universität von Amsterdam.

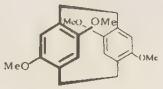
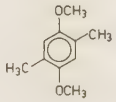
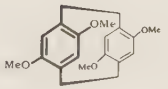
tuierten Ringsystemen innerhalb eines Moleküls vorliegt. Nähere Aufschlüsse darüber geben ESR-Messungen, über die im Folgenden berichtet wird.

Die D^m-Werte der Tetramethoxy-[2.2]paracyclophane sind zusammen mit einigen von Bramwell und Gendell[86] veröffentlichten Werten in der Tabelle 6.1 aufgeführt (Meßdaten s. Tab. 6.4, Seite 131). Die $\Delta m=1$-Übergänge konnten nicht gemessen werden, weil die Intensität der ESR-Signale während der Messung sehr schnell abnimmt, vermutlich infolge photochemischer Prozesse. Von Bramwell und Gendell wurden für [2.2]Paracyclophan und das Tetramethylderivat ebenfalls keine $\Delta m=1$-Übergänge gefunden.

Vergleicht man die D^m-Werte der Paracyclophane mit denen der entsprechenden Monomeren, so sieht man, daß in allen Fällen eine Verkleinerung der D^m-Werte relativ zu denen der Monomeren zu beobachten ist. Diese Tatsache läßt auf eine Delokalisierung der Elektronen über beide Benzolringe im Triplettzustand der Paracyclophane infolge von Ladungsresonanz-Wechselwirkung schließen.

Ein Vergleich der D^m-Werte für die vier Paracyclophane untereinander zeigt dagegen, daß die Einführung von Substituenten durchaus unerwartete Effekte haben kann. Das Vorhandensein von Methylgruppen und erst recht von Methoxygruppen sollte den D^m-Wert erniedrigen, da in einem solchen Fall die zwei im Triplettzustand vorhandenen

Tabelle 6.1: D^m-Werte von [2.2] Paracyclophan-Derivaten und den entsprechenden Monomeren

Paracyclophan-Derivat	$D^m(\Delta m=2)$ $[cm^{-1}]$	Monomer	$D^m(\Delta m=2)$ $[cm^{-1}]$
[2.2] Paracyclophan	0.1074[a]	Benzol	0.1593[c]
(4,7,12,15)-Tetramethyl-[2.2]paracyclophan	0.1183[a]	Durol	0.1568[d]
	0.1121[b]		0.1329[b]
	0.0991[b]		

a) in MTHF bei 15 K, siehe [86]

b) in MTHF bei 90 K

c) in EPA bei 77 K, siehe [78]

d) in Äthanol bei 77 K, siehe [12]

ungepaarten Elektronen im Mittel einen etwas größeren Abstand voneinander haben[56]. So haben z.B. 1,2,4,5-Tetramethylbenzol (Durol) und 1,4-Dimethoxy-2,5-dimethylbenzol D^m-Werte von 0.1568 bzw. 0.1329 cm^{-1} (s. Tab. 6.1), während Benzol einen D^m-Wert von 0.1593 cm^{-1} besitzt.
Das methoxysubstituierte [2.2]Paracyclophan-Derivat mit parallel angeordneten Methoxygruppen ("pseudo-gem"-Derivat III) hat denn auch erwartungsgemäß einen kleineren D^m-Wert (0.0991 cm^{-1}) als das unsubstituierte [2.2]Paracyclophan (D^m = 0.1074 cm^{-1}). Die D^m-Werte des Tetramethyl-Derivats und des "pseudo-ortho"-Derivats (II) (D^m = 0.1183 bzw. 0.1121 cm^{-1}) sind dagegen größer als der D^m-Wert von [2.2]Paracyclophan.
Die größeren D^m-Werte der letzteren substituierten Cyclophane im Vergleich zum unsubstituierten [2.2]Paracyclophan lassen auf eine kleinere Ring-Ring-Wechselwirkung in diesen Molekülen schließen.

Die Ring-Ring-Wechselwirkung im Triplettzustand infolge Ladungsresonanz wird also durch die relative Orientierung der Substituenten in den Cyclophanen beeinflußt. Diese Beobachtung legt die Annahme nahe, daß für einen Beitrag des Ladungsresonanz-Zustandes $^3(A^-A^+)_o$ zur Wellenfunktion des Excimeren Symmetrieverhältnisse von Bedeutung sein könnten (vgl. auch Abschnitt 6.4 und Kap. 7).
Ob der Unterschied in der relativen Orientierung der Substituenten eine Konfigurationsänderung in den Cyclophanen

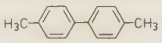
hervorruft, ist nicht bekannt, erscheint aber unwahrscheinlich.

6.3. [2.2](4,4')Biphenylophan

Das NMR-Spektrum des Moleküls [2.2](4,4')Biphenylophan (V)

V

zeigt eine starke Verschiebung der Aromatenabsorption zu höherer Feldstärke, verglichen mit dem Monomeren 4,4'-Dimethylbiphenyl (VI), während sich die Absorptions-



VI

spektren dieser beiden Moleküle nur wenig voneinander unterscheiden[87-89]. Fluoreszenz und Phosphoreszenz zeigen wiederum Unterschiede im Vergleich zum Monomeren[90].

Um zu untersuchen, welcher Art die Ring-Ring-Wechselwirkung zwischen den Komponenten ist, die NMR-Spektrum, Fluoreszenz und Phosphoreszenz anzeigen, wurden die Triplett-ESR-Spektren dieser Verbindung gemessen. Die Feinstrukturkonstanten sind zusammen mit kürzlich erschienenen Daten für dieses Molekül von Schweitzer et al.[90] und denen des 4,4'-Dimethylbiphenyls[91] in der Tabelle 6.2 aufgeführt (Meßdaten s. Tabelle 6.4).

Tabelle 6.2: Feinstrukturkonstanten von [2.2](4,4')Biphenylophan und 4,4'-Dimethylbiphenyl

	Methode	Matrix	Temp (K)	D $[cm^{-1}]$	E $[cm^{-1}]$	$D^m=(D^2+3E^2)^{1/2}$ $[cm^{-1}]$	D^m (H_{min}) $[cm^{-1}]$	Lit.
[2.2](4,4')-Biphenylophan	ESR	MTHF	90	+0.0936	+0.0025	0.0937	0.0931	
[2.2](4,4')-Biphenylophan	a) ODMR	b) PMMA	1.5	0.09325	0.00295	0.0934		90
4,4'Dimethylbiphenyl	ESR	Äthanol	77	0.1062	0.00369	0.1064	0.1046	91

a) ODMR = optical detection of magnetic resonance

b) PMMA = Polymethylmethacrylat

Die D- und E-Werte des Biphenylophans sind mit 0.0936 cm^{-1} bzw. 0.0025 cm^{-1} deutlich kleiner als die des Monomeren (0.1062 bzw. 0.00369 cm^{-1}).

Diese Parameter zeigen zusammen mit den oben erwähnten NMR-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Spektren, daß trotz des kaum veränderten Absorptionsspektrums eine Delokalisierung der Elektronen durch Ladungsresonanz zwischen den Komponenten sowohl im angeregten Singlett- als auch im Triplettzustand vorliegt.

Eine Abschätzung des Grades der Ladungsresonanz im Biphenylophan ist im Abschnitt 7.5 zu finden.

6.4. Syn- und anti-[2.2](1,4)Naphthalinophan*

Syn- und anti-[2.2](1,4) Naphthalinophan sind zwei Cyclophane, die sich nur in der koplanaren Anordnung der Naphthalin-Molekülebenen unterscheiden:
Im syn-[2.2](1,4)Naphthalinophan (VII) stehen die Ebenen einander direkt gegenüber, während sie im anti-[2.2](1,4) Naphthalinophan (VIII) gegeneinander verschoben angeordnet sind.

VII syn

VIII anti

Die Abb. 6.1 zeigt die Absorptions-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren des syn-Naphthalinophans und der monomeren Vergleichssubstanz 1,4-Dimethylnaphthalin (IX).

IX

Im Absorptionsspektrum des syn-Naphthalinophans ist deutlich eine starke Bande bei etwa 39000 cm^{-1} und eine schwache Schulter bei etwa 31000 cm^{-1} zu erkennen, die im Absorptionsspektrum des Monomeren nicht vorhanden sind.

---

* Für die Synthese dieser Verbindungen bedanke ich mich bei Dr. W. Kühnle und Frl. M. Engelmann.

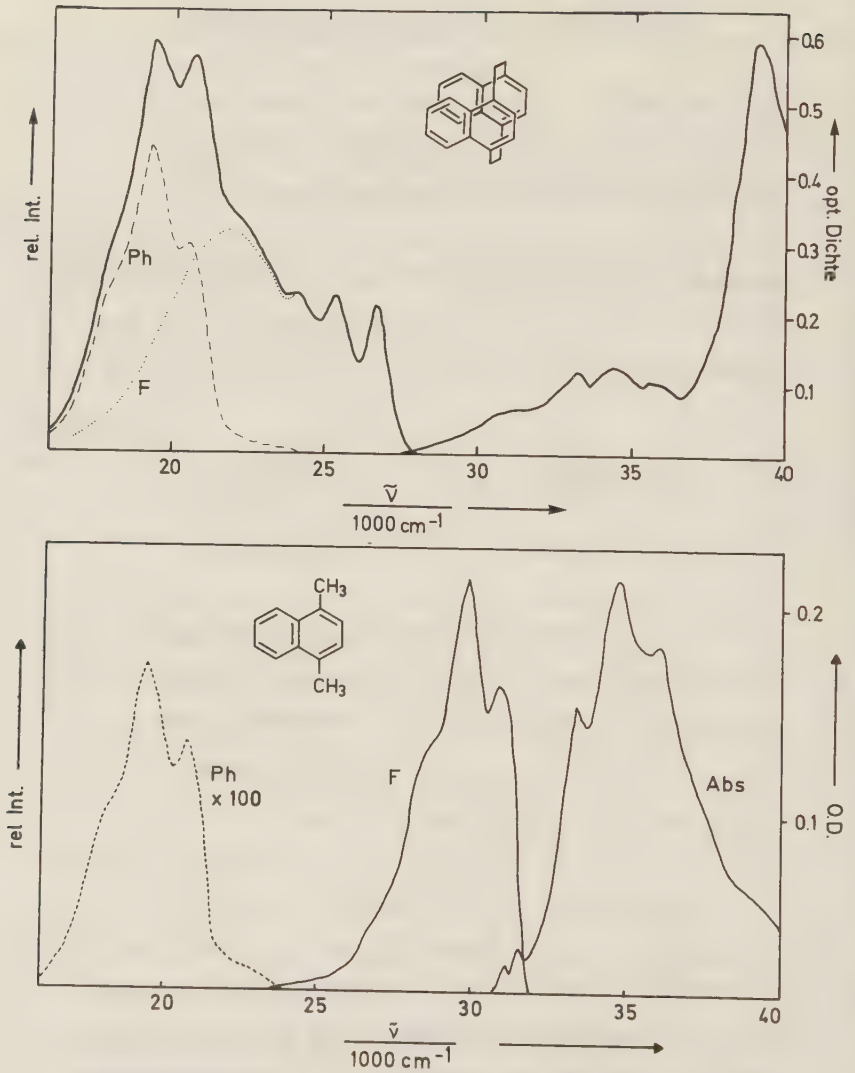


Abb. 6.1: Lumineszenzspektren (in MTHF bei 77 K) sowie Absorptionsspektren (in MCH bei Raumtemperatur) für syn-[2.2] (1.4)Naphthalinophan und 1,4-Dimethylnaphthalin. Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Anteile in den Lumineszenzspektren sind mit F und Ph bezeichnet.

Eine derartige Aufspaltung des Monomeren-Absorptionsspektrums kann auf eine starke Wechselwirkung zwischen den Übergangsmomenten zweier Molekülteile hinweisen, ähnlich wie sie bei der Assoziation von Molekülen häufig auftritt[42,92-94]. In diesem speziellen Fall können die beiden neu auftretenden Absorptionsbanden als Bestätigung für die Beschreibung dieses [2.2]Cyclophans als Dimer von 1,4-Dimethylnaphthalin gelten (s. Abschnitt 6.1).

Nicht nur das Absorptionsspektrum, sondern auch die gegenüber 1,4-Dimethylnaphthalin stark rotverschobene Fluoreszenz zeigen deutlich, daß im Singlettzustand des syn-Naphthalinophans eine Wechselwirkung zwischen den Komponenten vorhanden ist.
Die Phosphoreszenz des syn-Naphthalinophans ist dagegen wie die Phosphoreszenz von 1,4-Dimethylnaphthalin strukturiert und gegenüber der Monomeren-Phosphoreszenz nur wenig rotverschoben (s. Abb. 6.1). Dieser geringe Unterschied der Spektren ist ein Zeichen dafür, daß im Triplettzustand des syn-Naphthalinophans die Wechselwirkung zwischen den Komponenten bedeutend schwächer ist als im Singlettzustand.

Im Gegensatz zum syn-Derivat sind Fluoreszenz und Phosphoreszenz des anti-Naphthalinophans nicht bzw. kaum strukturiert und gegenüber den Monomeren-Emissionen rotverschoben[90]. In diesem Molekül wird also durch die Cyclophan-Anordnung sowohl der Singlett- als auch der Triplettzustand relativ stark stabilisiert.

In welchem Maße in den Naphthalinophan-Triplettzuständen eine Wechselwirkung durch Ladungsresonanz besteht, geht aus den ESR-spektroskopisch ermittelten Nullfeldparametern hervor.
In der Tabelle 6.3 sind die Nullfeldparameter der beiden untersuchten Naphthalinophane zusammen mit den für das anti-Derivat veröffentlichten[90] Feinstrukturkonstanten und den Literaturwerten für 1,4-Dimethylnaphthalin[56] aufgeführt (Meßdaten s. Tab. 6.4). Zum Vergleich der verschiedenen Meßmethoden sind zusätzlich noch die Feinstrukturkonstanten von Naphthalin angegeben.

Ein Vergleich der Daten zeigt, daß in allen Fällen, in denen die Nullfeldparameter sowohl ESR-spektroskopisch als auch mit ODMR (="optical detection of magnetic resonance") gemessen wurden, nur geringe Unterschiede zwischen den auf verschiedene Weise ermittelten Parametern auftreten, die im Rahmen der Meßgenauigkeit liegen.

Der D-Wert des syn-Naphthalinophans ist mit 0.0953 cm^{-1} nur unwesentlich kleiner als derjenige des Monomeren 1,4-Dimethylnaphthalin (0.0956 cm^{-1}). Die anti-Verbindung zeigt dagegen einen erheblich kleineren D-Wert (0.0873 cm^{-1}). (Für die E-Werte sind die Unterschiede entsprechend, jedoch mit negativem Vorzeichen.)
Der im Vergleich mit 1,4-Dimethylnaphthalin kleinere D-Wert für das anti-Derivat ist ein Zeichen für eine

Tabelle 6.3: Feinstrukturkonstanten von anti- und syn- [2.2](1,4)Naphthalinophan, 1,4-Dimethylnaphthalin und Naphthalin (alle Werte in cm^{-1})

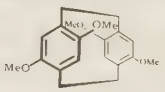
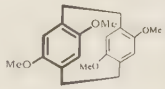
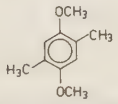
Verbindung	Methode	Matrix	T [K]	X	Y	Z	D	E	$D^m = (D^2+3E^2)^{1/2}$	$D^m(H_{min})$	Lit.
anti-[2.2](1,4) Naphthalinophan a)	ESR	MTHF	90	0.0386	0.0196	-0.0582	+0.0873	-0.0095	0.0888	0.0890	
	ESR	MTHF	90	0.0386	0.0194	-0.0580	+0.0870	-0.0096	0.0886	0.0895	
	ODMR	PMMA	1.5				0.08656	0.00950	0.0881		90
syn[2.2](1,4) Naphthalinophan	ESR	MTHF	90	0.0453	0.0183	-0.0635	+0.0953	-0.0135	0.0981	0.0984	
1,4-Dimethyl-naphthalin	ESR	MTHF	77	0.0454	0.0183	-0.0637	+0.0956	-0.0136	0.0985	0.1002	56
	ODMR	PMMA	1.5				0.0961	0.0139	0.0991		90
Naphthalin	ESR	MTHF	90	0.0486	0.0182	-0.0667	+0.1001	-0.0152	0.1035	0.1041	
	ESR	Äthanol	77	0.0487	0.0181	-0.0669	+0.1003	-0.0153	0.1037	0.1054	56
	ESR	PMMA	1.5				0.1015	0.0155	0.1050		90
	ODMR	PMMA	1.5				0.1013	0.0157	0.1049		90
	ESR	Durol-Einkrist.	77	0.0472	0.0198	-0.0670	+0.1005	-0.0138			29,57
	ESR	"	77	0.0466	0.0208	-0.0675	+0.1012	-0.0129	0.1036		56

a) Die Messungen der oberen Reihe wurden mit der von Dr. W. Kühnle synthetisierten Substanz durchgeführt, die anderen Messungen mit der von Prof. Dr. H.A. Staab erhaltenen Substanz.

Ladungsresonanz-Wechselwirkung zwischen den Naphthalin-Komponenten im Triplettzustand. Eine solche Interpretation erklärt auch die kaum strukturierte Phosphoreszenz dieses Moleküls.
Da für das syn-Derivat die Feinstrukturkonstanten gegenüber denen des Monomeren kaum verändert sind, besteht in diesem Molekül keine solche Ladungsresonanz-Wechselwirkung. Damit steht im Einklang, daß die Phosphoreszenz des syn-Naphthalinophans strukturiert und nur wenig rotverschoben ist. Messungen an Poly(N-vinylcarbazol) (s. Kap. 7) ergaben - analog zu den hier gefundenen Unterschieden zwischen anti- und syn-Naphthalinophan -, daß in diesem Polymeren zwei verschieden stabilisierte Excimeren-Zustände vorliegen, die sich ebenfalls hinsichtlich der Phosphoreszenzstruktur und der Nullfeldparameter unterscheiden.

Die Übereinstimmung der D^m-Werte von syn-Naphthalinophan und 1,4-Dimethylnaphthalin läßt die Frage nach der Sauberkeit des untersuchten Cyclophans aufkommen.
In den hier beschriebenen Experimenten wurde ein Gemisch von syn- und anti-Derivat mit hohem Anteil an syn-Naphthalinophan untersucht (s. Absorptionsspektrum, Abb. 6.1, im Vergleich mit [95,96]), da es sehr schwierig ist, syn- und anti-Derivat vollständig zu trennen[95].
Die Beimischung des anti-Derivats kann jedoch nicht die Ursache für die gefundenen verhältnismäßig großen Feinstrukturkonstanten sein, da anti-Naphthalinophan kleinere

Tabelle 6.4: Experimentell ermittelte Daten zur Bestimmung der Feinstrukturkonstanten aller in diesem Kapitel untersuchten Moleküle (in MTHF bei 90 K); Anregung mit Schott-Filter UG 11; alle Werte in Gauß.

	H_{min}	H_o	H_{z_1}	H_{x_1}	H_{y_1}	H_o	H_{y_2}	H_{x_2}	H_{z_2}
	1495.1	3294.7							
	1529.3	3294.4							
	1427.3	3293.1							
	1543.4	9230.9	-	2714	2792	3297	3712	3797	-
a)									
	1553.3	3295.1	2360	2643	2937	3296	3565	3883	4229
	1551.8	3294.8	2363	2644	2928	3295	3554	3884	4217
	1531.2	3294.7	2275	2533	2946	3297	3536	3990	4304
	1516.9	3295.0	2216	2476	2940	3295	3523	4036	4353

a) Die Messungen in der oberen Reihe wurden mit der von Dr. W. Kühnle synthetisierten Substanz durchgeführt, die anderen Messungen mit der von Prof. Dr. H.A. Staab erhaltenen Substanz.

Werte für D und |E| besitzt.
Die relativ großen Nullfeldparameter könnten allenfalls von dem Monomeren 1,4-Dimethylnaphthalin herrühren. Das Massenspektrum des syn- (und auch des anti-) Naphthalinophans läßt jedoch keine derartige Verunreinigung erkennen. Auch Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des syn-Naphthalinophans sind, wie schon erwähnt, deutlich verschieden von den entsprechenden Monomeren-Spektren. Es gibt deshalb keinen Grund, die gefundenen sehr starken ESR-Signale - vergleichbar mit den Signalen für das anti-Derivat - auf eine eventuelle Verunreinigung durch 1,4-Dimethylnaphthalin zurückzuführen.

6.5. Berechnung der Ladungsresonanz-Beiträge

Nach der Valence-Bond-(VB-)Methode kann ein Singlett-Excimer $^1(AA)^*$ oder ein Triplett-Excimer $^3(AA)^*$ durch eine Wellenfunktion mit Ladungsresonanz-Konfigurationen $(A^-A^+)_o$ und Exciton-Konfigurationen $(\overset{*}{A}A)_o$ beschrieben werden[83,84]. Für ein Triplett-Excimer $^3(AA)^*$ kann man schreiben:

$$^3\psi(AA)^* = c_1\ ^3\phi(A^-A^+)_o + c_2\ ^3\phi(A^+A^-)_o + c_3\ ^3\phi(\overset{*}{A}A)_o + c_4\ ^3\phi(A\overset{*}{A})_o \qquad (6.1)$$

Aus Symmetriegründen gilt $c_1 = c_2$, $c_3 = c_4$ und daher

aufgrund der Normierung

$$2c_1^2 + 2c_3^2 = 1. \qquad (6.2)$$

Die Eigenschaften eines Excimeren, wie Excimeren-Stabilisierung oder Lumineszenz-Spektren, werden durch diese VB-Wellenfunktion beschrieben, d.h. die Excimeren-Eigenschaften hängen von den relativen Werten von c_1 und c_3 ab. Wie schon in Kap. 5.5 erwähnt, kann der relative Beitrag von Exciton- und CT-Konfigurationen in einem Triplett-Komplex durch Messung der Feinstrukturkonstanten D und E bestimmt werden. Unter Vernachlässigung kleiner Terme kann man wiederum mit den Gleichungen 6.1 und 6.2 schreiben:

$$D(^3(AA)^*) = c_1^2\, D(^3(A^-A^+)_o) + c_2^2\, D(^3(A^+A^-)_o) + c_3^2\, D(^3\overset{*}{A}A)_o + c_4^2\, D(^3A\overset{*}{A})_o$$

$$= (c_1^2 + c_2^2)\, D(^3(A^-A^+)_o + (c_3^2 + c_4^2)\, D(^3\overset{*}{A}A)_o \qquad (6.3)$$

$(c_1^2 + c_2^2)$ gibt den Prozentsatz der Ladungsresonanz an.

Es ist nach den obigen Definitionen klar, daß für den Fall, daß ein Triplett-Excimer $^3(AA)^*$ nur durch Exciton-Wechselwirkung stabilisiert wird, gilt:

$$c_1 = c_2 = 0 \text{ und } c_3 = c_4 = 1/\sqrt{2}$$

$$D(^3(AA)^*) = D(^3A^*);\quad c_1 = c_2 = 0,\ c_3 = c_4 = 1/\sqrt{2}$$

Daher gilt in diesem Fall, daß der D-Wert des Triplett-

Excimeren gleich dem D-Wert des Monomeren $^3A^*$ ist. Dagegen wird der D-Wert eines hypothetischen Triplett-Excimeren mit gleichen Anteilen von Ladungsresonanz- und Exciton-Zuständen, d.h. mit $c_1 = c_2 = c_3 = c_4$ zu gleichen Teilen durch die D-Werte der Konfigurationen $^3(A^-D^+)_o$ und $^3(\overset{*}{A}A)_o$ bestimmt:

$$D(^3(AA)^*) = 1/2\ D(^3A^*) + 1/2\ D(^3(A^-A^+)_o);\ c_1 = c_2 = c_3 = c_4$$

Aus den experimentell ermittelten Werten für die Feinkonstanten D kann nach Gl. 6.3 der CT-Charakter $(c_1^2 + c_2^2)$ bestimmt werden. Diese Summe $(c_1^2 + c_2^2)$ ist für Triplett-Excimere und natürlich auch für Triplett-Dimere, als welche man die Paracyclophane im Triplett-Zustand betrachten kann,* gegeben durch den Ausdruck

$$c_1^2 + c_2^2 = 2c_1^2 = \frac{D(^3A^*) - D(K)}{D(^3A^*) - D(A^-A^+)_o} \qquad (6.4)$$

In dieser Gleichung ist $D(^3A^*)$ der D-Wert des Monomeren, D(K) der gemessene D-Wert des Dimeren oder Komplexes (oben als $D(^3(AA)^*)$ bezeichnet) und $D(A^-A^+)_o$ der D-Wert einer theoretischen CT-Konfiguration $^3(A^-D^+)_o$, d.h. eines Triplett-Komplexes mit 100 % Ladungsübertragung (siehe Kap. 5.5).

---

*Der Begriff "Excimer" wird definitionsgemäß nur für solche Komplexe $^{1,3}(AD)^*$ verwendet, die sich erst nach erfolgter Lichtabsorption im angeregten Zustand bilden[106].

Von de Jong[33] wurde ein Wert $D(A^-D^+)_o$ für Triplettkomplexe der Systeme Benzonitril/DEA und Benzonitril/s-Triazin unter Annahme eines intermolekularen Abstandes von 3.0 Å mit -0.029 bis -0.034 cm^{-1} berechnet (s. auch Kap. 5.5).

Da im [2.2]Paracyclophan ein Ring-Ring-Abstand von 2.83 bis 3.09 Å vorliegt[79-81], erscheint auch für die Naphthalinophan-Derivate und das Biphenylophan ein Abstand von etwa 3.0 Å realistisch. Mit dem Wert $D(A^-A^+)_o$ = -0.030 cm^{-1} wurden die in der Tabelle 6.5 angegebenen Ladungsresonanz-Anteile ($c_1^2 + c_2^2$) erhalten. Berechnungen von ($c_1^2 + c_2^2$) mit $D(A^-A^+)_o$ = -0.029 cm^{-1} sowie -0.034 cm^{-1} weichen davon um höchstens 0.01 ab.

Aus der Tabelle 6.5 geht hervor, daß der Triplettzustand des Biphenylophans in der hier benutzten VB-Beschreibung zu 9 % durch Ladungsresonanz stabilisiert ist. Dies könnte auch erklären, weshalb die Phosphoreszenz des Biphenylophans[90] im Gegensatz zu der des Biphenyls[97] nur wenig strukturiert ist (siehe Kap. 7 und [90]).

Der Triplettzustand des anti-Naphthalinophans ist etwas weniger als der des Biphenylophans, nämlich 7 %, durch Ladungsresonanz stabilisiert.
Solche Ladungsresonanz-Zustände spielen im Triplettzustand des syn-Naphthalinophans dagegen keine Rolle (0 %).

Tabelle 6.5: Feinstrukturkonstanten und Ladungsübertragungsanteil der VB-Wellenfunktion für die Moleküle [2.2](4,4')Biphenylophan sowie anti- und syn-[2.2](1,4)Naphthalinophan.

	$D[cm^{-1}]$	$E[cm^{-1}]$	$c_1^2 + c_2^2$
[2.2](4,4')Biphenylophan	+0.0936	+0.0025	0.09
4,4'-Dimethylbiphenyl [a]	+0.1062	+0.00369	
anti-[2.2](1,4)Naphthalinophan	+0.0873	-0.0095	0.07
syn-[2.2](1,4)Naphthalinophan	+0.0953	-0.0135	0.00
1,4-Dimethylnaphthalin [b]	+0.0956	-0.0136	

a) siehe [91]
b) siehe [56]

Eine Stabilisierung des Triplettzustandes dieses Moleküls relativ zum Monomeren 1,4-Dimethylnaphthalin kann deshalb, wiederum in dem benutzten VB-Modell, nur auf Exciton-Resonanz-Zuständen beruhen.

Der Vergleich der beiden Naphthalinophane läßt also den Schluß zu, daß die Stabilisierung der Triplett-Dimeren durch Ladungsresonanz erheblich von dem räumlichen Aufbau der Cyclophane bestimmt wird.

Ähnliche Verhältnisse wie beim anti- und syn-Naphthalinophan liegen, wie schon erwähnt, auch beim Poly(N-vinylcarbazol)

vor (s. Kap. 7). Dieses Polymer zeigt eine unstrukturierte Phosphoreszenz von Excimeren, die einen beachtlichen Ladungsresonanz-Anteil in der Wellenfunktion aufweisen, und eine zweite, strukturierte Phosphoreszenz von Excimeren, die nur durch Exciton-Resonanz schwach stabilisiert werden.

6.6. Zusammenfassung

Im vorliegenden Kapitel wurde über Lumineszenz- und Triplett-ESR-Messungen an einigen Cyclophanen berichtet.

Anhand der $\Delta m=2$-Übergänge von zwei Tetramethoxy[2.2]-Paracyclophanen, in denen die Substituenten parallel bzw. nicht-parallel angeordnet sind, wurde gezeigt, daß die Ring-Ring-Wechselwirkung in diesen Molekülen stark von der Stellung der Substituenten abhängig ist. Dieser Einfluß konnte jedoch nicht erklärt werden.

In einigen Fällen wurde der Beitrag der Ladungsresonanz-Zustände zur VB-Wellenfunktion der Cyclophane aus den Nullfeldparametern bestimmt. Es konnte gezeigt werden, daß die Triplettzustände fast aller untersuchten Cyclophane bis auf einen (syn-[2.2](1,4)Naphthalinophan) durch Ladungsresonanz zwischen den aromatischen Ringsystemen stabilisiert werden.
Das syn-Naphthalinophan zeigt die gleichen Nullfeld-

parameter wie das Monomer 1,4-Dimethylnaphthalin. Im Triplettzustand dieses Naphthalinophans besteht daher keine Ladungsresonanz-, sondern allenfalls eine schwache Exciton-Wechselwirkung zwischen den Komponenten.

7. Triplett-Excimere in Poly-(N-vinylcarbazol)

7.1. Einleitung

7.1.1. Fluoreszenz von PVCa

Eine Anzahl von Arbeiten ist kürzlich erschienen, die sich mit den Fluoreszenz-Eigenschaften von Poly-(N-vinylcarbazol)(PVCa) als Funktion der Temperatur in Filmen, Feststoffen und einigen Lösungsmitteln befassen[98-103]. Insbesondere aus den Arbeiten von Klöpffer[98,101,103] und von G.E. Johnson[102] ist nun klar geworden, daß PVCa ein zusammengesetztes Fluoreszenz-Spektrum besitzt, das von der Temperatur abhängt und auf Excimeren-Emissionen zurückgeführt werden kann, die von zwei verschiedenen Singlett-Excimeren innerhalb einer Kette herrühren[102].

G.E. Johnson hat in einer sehr ausführlichen Studie die Eigenschaften von zwei fluoreszierenden Excimeren-Spezies in PVCa als Funktion der Temperatur in verdünnten MTHF-Lösungen beschrieben. Die eine Emission mit einem Fluoreszenz-Maximum bei 430 nm (2.88 eV, 23 300 cm^{-1}) wird einem Excimeren zugeordnet, in dem hauptsächlich der Exciton-Zustand $^1(\overset{*}{A}A)_o$ mit ^1L_a-Ursprung zur energetischen Stabilisierung des Excimeren beiträgt. Die andere Excimeren-Spezies mit einem Fluoreszenz-Maximum bei 380 nm (3.26 eV, 26 300 cm^{-1}) ist in einem

geringeren Maße stabilisiert. Ihre Stabilisierungsenergie stammt nach den Ausführungen von G.E. Johnson hauptsächlich von einer Konfigurations-Wechselwirkung zwischen einem energetisch niedrig liegenden Ladungsresonanz-Zustand und einem molekularen Exciton-Zustand, der vom niedrigsten ^1L_b-Zustand des Monomeren herrührt.

Aufgrund der größeren Stabilisierungsenergie des zuerst beschriebenen Excimeren überwiegt bei Raumtemperatur die Emission mit Maximum bei 430 nm.

Eine andere Erklärung für die zwei Arten der Emission wurde von P.C. Johnson und Offen vorgeschlagen[100]. Die eine Emission (430 nm) wurde auf eine Excimeren-Konformation zurückgeführt, die andere (380 nm) auf eine Dimeren-Konformation, die durch starke Exciton-Kopplung stabilisiert wird.

Klöpffer[103] gibt eine Beschreibung der Fluoreszenz- (und Phosphoreszenz-)Spektren auf der Grundlage verschiedener Fallen ("traps") im PVCa und verwirft die Erklärung, die auf Exciton- und Ladungsresonanz-Konfigurationen beruht.

Trotzdem können beide Erklärungen korrekte Beschreibungen von verschiedenen Aspekten der fluoreszierenden (und phosphoreszierenden) Excimeren-Spezies im PVCa sein.

7.1.2. Phosphoreszenz von PVCa

Ausführliche Untersuchungen zur Phosphoreszenz von PVCa wurden von Klöpffer und Mitarbeitern durchgeführt[98,101,103,104]. Sie berichten über ein breites Phosphoreszenz-Spektrum bei 77 K mit Maximum nahe 20 000 cm^{-1}, das aus zwei Emissionen mit den Lebensdauern 7.3 sec und 1.5 sec besteht.
Die eine Emission wird excimerenbildenden Stellen zugeschrieben, die andere einer Polymeren-Struktur, die die Bildung eines zweiten schwächer gebundenen Excimeren begünstigt.

Es ist nun interessant zu versuchen, die Differenz zwischen den beiden Triplett-Excimeren auf die gleiche Weise zu beschreiben wie die Differenz zwischen den beiden Singlett-Excimeren, d.h. als eine Differenz in der relativen Bedeutung der Beiträge des Ladungsresonanz-Zustandes $^3(A^-A^+)_o$ und des Exciton-Zustandes $^3(\overset{*}{A}A)_o$. Der Beitrag der Ladungsresonanz-Zustände in einem molekularen Triplett-Komplex kann durch Bestimmung der Nullfeldparameter bei 77 K ESR-spektroskopisch ermittelt werden (s. Kap. 3). Triplett-Excimere mit unterschiedlicher Ladungsresonanz-Stabilisierung haben auch unterschiedliche Werte für die Nullfeldparameter D und E und somit auch für $D^m = \sqrt{D^2 + 3\,E^2}$.
Optische und ESR-spektroskopische Messungen an Triplettzuständen von PVCa unter verschiedenen Bedingungen werden im folgenden beschrieben.

7.2. Ergebnisse und Diskussion

7.2.1. Fluoreszenz

Die Lumineszenz-Spektren zweier Proben von festem PVCa (die Probe I von der Fa. K&K, die Probe II von Dr. G.E. Johnson, Xerox Corporation, s. Kap. 4.4) und von einer gesättigten Lösung des PVCa (Probe I) in Toluol, jeweils bei Raumtemperatur und bei 77 K, sind in Abb. 7.1 zu finden.

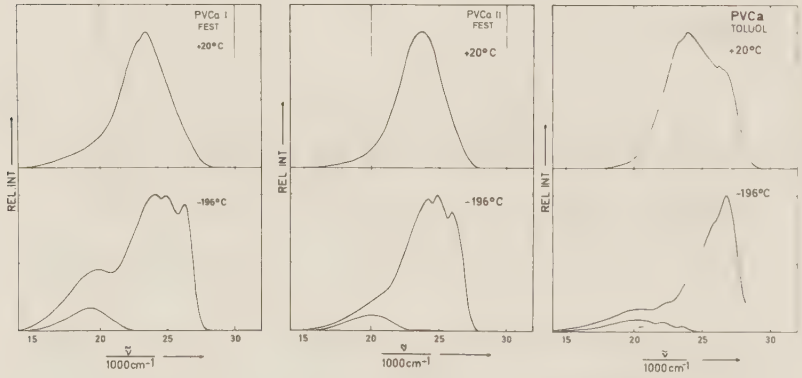


Abb. 7.1: Lumineszenz-Spektren von PVCa in verschiedenen Umgebungen bei Raumtemperatur und bei 77 K. Die entgasten Proben befanden sich in Quarz-ESR-Röhrchen. Anregungswellenlänge 313 nm.

In den Spektren bei 77 K sind auch die Phosphoreszenz-Anteile mit eingezeichnet. Es sind deutlich die Emissionen beider Singlett-Excimeren zu sehen, eines mit Maximum bei

380 nm (26 300 cm^{-1}) und das andere mit Maximum bei 430 nm (23 300 cm^{-1}), wie von Klöpffer[101,103] und G.E. Johnson[102] beschrieben.

7.2.2. Phosphoreszenz

Beide Proben von festem PVCa zeigen eine breite Phosphoreszenz-Bande bei Raumtemperatur. Das Spektrum für die feste Probe II ist in der Abbildung 7.2 im oberen Spektrum wiedergegeben. Neben der Phosphoreszenz mit Maximum bei etwa 18 100 cm^{-1} ist eine verzögerte Fluoreszenz zu beobachten, wie bereits von Klöpffer beschrieben[103]. Das Abklingen der Phosphoreszenz ist nicht exponentiell, jedoch kann man in der Abklingkurve eine längerlebige Komponente mit einer Lebensdauer von etwa 0.3 sec erkennen.

Bei 77 K hat das Phosphoreszenz-Spektrum ein ähnliches Aussehen wie bei Raumtemperatur (s. Abb. 7.2, Mitte). Das Maximum liegt jedoch bei 20 100 cm^{-1}. Das Abklingen dieser Emission ist ebenfalls nicht exponentiell. Für die Probe I liegt das Phosphoreszenz-Maximum bei etwa 19 000 cm^{-1} (s. Abb. 7.3).
Im unteren Spektrum der Abb. 7.2 ist zusätzlich die Phosphoreszenz von PVCa in einer Toluol-Lösung bei 77 K zu finden. Das Spektrum enthält auch hier eine strukturlose Bande bei etwa 20 000 cm^{-1}, etwa wie die Phosphoreszenz der festen PVCa-Probe II. Außerdem findet man bei

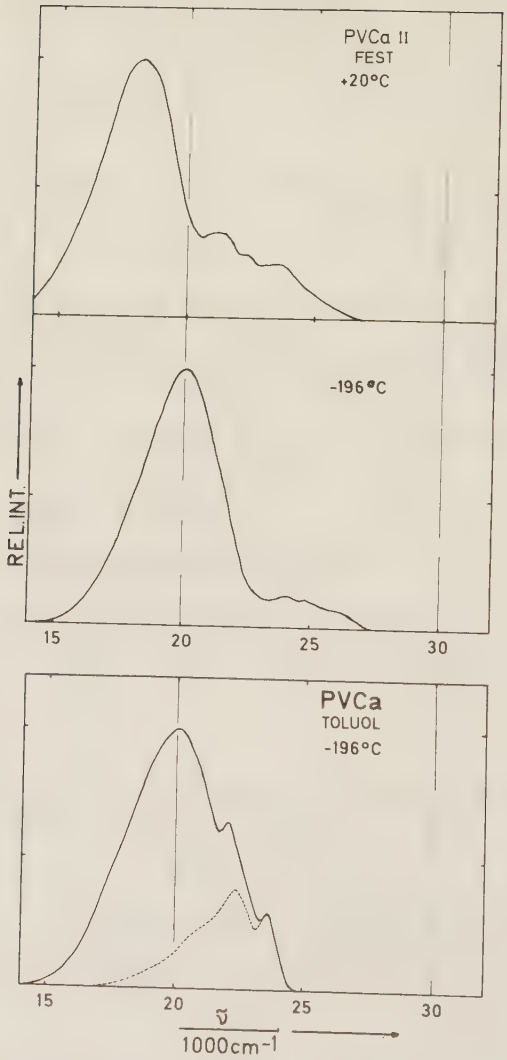


Abb. 7.2: Phosphoreszenz-Spektrum von PVCa. Anregungswellenlänge 313 nm. Das gestrichelte Spektrum unten zeigt die Phosphoreszenz nach dem Abschalten des Lichts bei 24 000 cm^{-1}. Die Emission bei etwa 25 000 cm^{-1} in den beiden oberen Spektren ist auf verzögerte Fluoreszenz zurückzuführen[103].

höheren Energien eine strukturierte Emission mit einem Maximum bei 23 600 cm^{-1}. Das Abklingen der breiten strukturlosen Emission ist ebenfalls nicht exponentiell mit einer Komponente von 0.3 sec bei 17 500 cm^{-1}, während die strukturierte Emission exponentiell abklingt mit einer Abklingzeit von 6.5 sec bei 23 600 cm^{-1}.

Aus diesen Daten ergibt sich, daß die Stabilisierung des Triplett-Excimeren mit der unstrukturierten Phosphoreszenz unterhalb 21 000 cm^{-1} von der Temperatur und der Umgebung abhängt. Der Unterschied in den Phosphoreszenz-Maxima der festen Probe I (und auch der Probe II) als Funktion der Temperatur kann bedeuten, daß bei Raumtemperatur eine stabilere Triplett-Excimeren-Konfiguration erreicht werden kann als bei 77 K.

Die strukturierte Phosphoreszenz im PVCa/Toluol-Spektrum bei 77 K ist keine Emission eines Carbazol-Monomeren, da das kurzwelligste Maximum von PVCa (23 600 cm^{-1}) eine deutlich niedrigere Energie besitzt als das kurzwelligste Phosphoreszenz-Maximum sowohl von N-Äthylcarbazol (24 200 cm^{-1}) und N-Isopropylcarbazol (24 270 cm^{-1}) als auch vom Kopolymeren Styrol/Vinylcarbazol in MTHF bei 77 K[101] (24 200 cm^{-1}). Weitere Argumente, welche die Zuordnung der strukturierten PVCa-Phosphoreszenz betreffen, sind von Klöpffer und Bauser[103] diskutiert worden.

Aus einem Vergleich der Fluoreszenz-Spektren von PVCa

(Abb. 7.1) mit den Phosphoreszenz-Spektren in Abb. 7.2 ergibt sich, daß das Singlett-Excimer mit höherer Energie (380 nm) ebenso wie das entsprechende Triplett-Excimer (23 600 cm^{-1}) in stärkerem Maße in PVCa/Toluol als in festem PVCa auftritt.

7.2.3. ESR-Messungen

Die $\Delta m=2$-ESR-Spektren bei 90 K für das feste PVCa I und für PVCa/Toluol sind in Abb. 7.3 zusammen mit den Phosphoreszenz-Spektren derselben Probe wiedergegeben. Für PVCa/Toluol ist nur ein Übergang zu beobachten, der mit 0.0988 cm^{-1} einen etwas kleineren D^m-Wert ergibt als das Monomere N-Äthylcarbazol in MTHF (D^m = 0.1016 cm^{-1}, s. Tab. 7.1).
Für das feste PVCa I sind mehrere Übergänge zu sehen. Die beiden am deutlichsten ausgebildeten Übergänge ergeben einen D^m-Wert von 0.1023 cm^{-1} (also ähnlich dem Wert für das Monomere und für PVCa/Toluol) und einen wesentlich kleineren D^m-Wert von 0.0765 cm^{-1} (s. Tab. 7.1).

Das ESR-Signal von PVCa/Toluol klingt exponentiell ab mit einer Abklingzeit von 5.8 sec. Diese Abklingzeit ist vergleichbar mit der Phosphoreszenz-Abklingzeit für das Maximum mit der höchsten Energie der strukturierten Emission von 6.5 sec (s. Abschnitt 7.2.2). Wegen der Nicht-Exponentialität der anderen Abklingkurven, sowohl

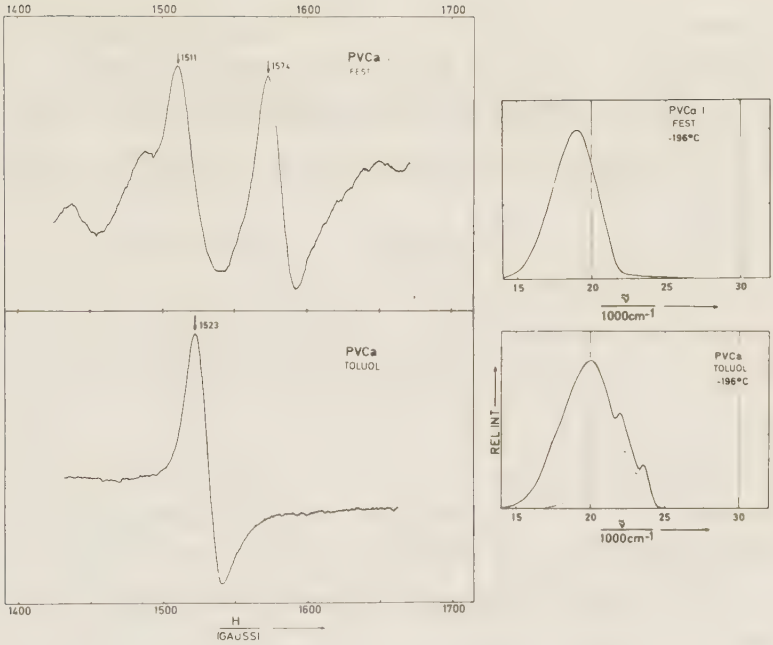


Abb. 7.3: Links: Δm=2-Triplett-ESR-Spektren für PVCa I (fest) (ν = 9 227.0 MHz) und für PVCa/Toluol (ν = 9 229,4 MHz) bei 90 K; Anregung mit Schott-Filter UG 11. Rechts: Phosphoreszenz-Spektren derselben Proben bei 77 K, Anregung mit 313 nm.

der ESR- als auch der Phosphoreszenz-Signale, kann ein Vergleich dieser mit Hilfe zweier verschiedener Methoden ermittelten Abklingzeiten nicht sicher durchgeführt werden. Solche nicht exponentiellen Abklingzeiten werden allgemein für Triplett-Komplexe beobachtet (s. Kap. 4.6.3).

Trotzdem erscheint es sinnvoll, den ESR-Übergang mit einem

D^m-Wert von etwa 0.100 cm^{-1}, der in PVCa/Toluol und in festem PVCa I beobachtet wurde, dem schwach stabilisierten Triplett-Excimeren zuzuordnen, dessen strukturiertes Phosphoreszenz-Spektrum deutlich in PVCa/Toluol beobachtet werden kann.
Der andere Triplett-ESR-Übergang mit einem D^m-Wert von 0.077 cm^{-1}, der für festes PVCa I gefunden wurde, kann auf ein stärker stabilisiertes Triplett-Excimer zurückgeführt werden, das die breite strukturlose Phosphoreszenz zeigt.

Die relativen Beiträge, mit denen Ladungsresonanz- und Exciton-Zustände zu den VB-Wellenfunktionen der beiden Triplett-Excimeren beitragen, sollen im folgenden Abschnitt berechnet werden.

7.2.4. Berechnung der Ladungsresonanz-Beiträge

Wie bereits in Kap. 6.5 ausgeführt wurde, kann die VB-Wellenfunktion eines Triplett-Excimeren mit Hilfe von Ladungsresonanz- und Exciton-Konfigurationen beschrieben werden:

$$^3\psi(AA)^* = c_1\ ^3\phi(A^-A^+)_o + c_2\ ^3\phi(A^+A^-)_o + c_3\ ^3\phi(\overset{*}{A}A)_o + c_4\ ^3\phi(A\overset{*}{A})_o \quad (7.1)$$

mit $c_1 = c_2$, $c_3 = c_4$ und $2\,c_1^2 + 2\,c_3^2 = 1$.
Für den D-Wert D(K) eines Triplett-Excimeren gilt wie in

Kap. 6.5 die Beziehung

$$D(K) = (c_1^2 + c_2^2)\, D(A^-A^+)_o + (c_3^2 + c_4^2)\, D(\overset{*}{A}A)_o, \qquad (7.2)$$

wobei $c_1^2 + c_2^2$ den Ladungsresonanz-Charakter angibt.

Zur Berechnung von $c_1^2 + c_2^2 = 2c_1^2$ ergibt sich aus Gleichung (7.2) (s. Kap. 6.5):

$$c_1^2 + c_2^2 = 2c_1^2 = \frac{D(^3A^*) - D(K)}{D(^3A^*) - D(A^-A^+)_o} \qquad (7.3)$$

Dabei ist $D(A^-A^+)_o$ wiederum der D-Wert für die theoretische Ladungsresonanz-Konfiguration $^3(A^-A^+)_o$.
Von de Jong[11,33] wurde ein Wert $D(A^-D^+)_o$ für den Triplett-Komplex Benzonitril/DEA mit einem intermolekularen Abstand von 3.5 Å zu -0.024 cm^{-1} berechnet (s. Kap. 5.5). Dieser Wert wird hier verwendet.

Wenn nur die $\Delta m=2$-Übergänge zugänglich sind wie im vorliegenden Fall, braucht man einen Wert für den Nullfeldparameter E, um die experimentell bestimmten Werte $D^m = \sqrt{D^2 + 3E^2}$ auf D zurückzuführen. Aus den $\Delta m=1$-Messungen an Carbazol[105] ($|E| = 0.0066$ cm^{-1}) und an N-Phenylcarbazol ($|E| = 0.0064$ cm^{-1}, s. Kap. 8.5) erhält man einen Mittelwert von $|E| = 0.0065$ cm^{-1}.
Weil $|E|$ bei einer Excimeren-Bildung ebenso wie $|D|$ kleiner wird, kann der E-Wert für das Carbazol-Monomer nicht als solcher für die PVCa-Triplett-Excimeren verwendet werden. Wegen des ähnlichen Verhaltens von $|D|$

und |E| wird die Näherung

$$E(\text{Excimer}) = \frac{D^m(\text{Excimer})}{D^m(\text{Carbazol})} \cdot E(\text{Carbazol}) \qquad (7.4)$$

benutzt. Die so erhaltenen D- und E-Werte sind in der Tabelle 7.1 zu finden.

Tab. 7.1: Nullfeldparameter D^m, D und E sowie die Ladungsresonanz-Anteile für verschiedene Poly-(N-vinylcarbazol)-Proben

	$D^m(cm^{-1})$ a)	$\|E\|(cm^{-1})$ b)	$D(cm^{-1})$	$(c_1^2+c_2^2)$
PVCa I/Toluol	0.0988	0.0063	+0.0982	0.02
PVCa I (fest)	0.1023 0.0765	0.0065 0.0049	+0.1017 +0.0760	0.00 0.20
PVCa II (fest)	0.0768	0.0049	+0.0763	0.20
N-Äthylcarbazol (MTHF)	0.1016	0.0065	+0.1010	

a) Die angegebenen D^m-Werte sind Mittelwerte aus mehreren Messungen.

b) Zur Bestimmung der E-Werte s. Text.

In einigen Experimenten mit PVCa I (fest) wurden D^m-Werte von 0.1000 cm^{-1} und 0.078 cm^{-1} gefunden. Diese Werte ergeben mit |E| = 0.0064 cm^{-1} und 0.0050 cm^{-1} einen Ladungsresonanz-Anteil von 0.02 und 0.19. Für $D(A^-A^+)_o$ in Gl. 7.3 wurde der Wert -0.024 cm^{-1} verwendet (s. Text). Eine Variation von $D(A^-A^+)_o$ zwischen -0.02 und -0.03 ergibt eine Änderung in $(c_1^2 + c_2^2)$ um maximal 10 %.

Für $D^m(^3A^*)$ wird der D^m-Wert von N-Äthylcarbazol verwendet (D^m = 0.1016 cm^{-1}, s. Tab. 5.2). Daraus ergibt sich mit $|E|$ = 0.0065 cm^{-1} (s. oben) der Wert $D(^3A^*)$ = 0.1010 cm^{-1}. Mit der Gleichung 7.3 erhält man die Ladungsresonanz-Anteile für die untersuchten Triplett-Excimeren (s. Tab. 7.1).

Aus den Ergebnissen in Tab. 7.1 kann man schließen, daß der $\Delta m=2$-Übergang einer gesättigten Toluol-Lösung von PVCa auf ein Triplett-Excimer zurückzuführen ist, das fast nur durch Exciton-Resonanz stabilisiert wird (Ladungsresonanz höchstens 2 %). Wegen der ähnlichen Phosphoreszenz-Abklingzeiten (s. oben) dürfte dieser Triplettzustand der gleiche sein, dem die strukturierte Phosphoreszenz mit dem kurzwelligsten Maximum bei 23 600 cm^{-1} zuzuordnen ist. Dies würde die relativ kleine energetische Stabilisierung dieses Triplett-Excimeren relativ zum Monomeren sowie die Tatsache erklären, daß diese Emission strukturiert ist. Die breite strukturlose Phosphoreszenz mit einem Maximum kleiner als 21 000 cm^{-1}, die für PCVa/Toluol und für festes PVCa gefunden wurde, muß dann dem Triplett-Excimeren zugeordnet werden, das den $\Delta m=2$-Übergang mit D^m = 0.077 cm^{-1} (20 % Ladungsresonanz) besitzt.

Es ist interessant, die hier erhaltenen Resultate für Triplett-Excimeren mit der Erklärung von P.C. Johnson und Offen[100] zu vergleichen, die besagt, daß das weniger stabilisierte Singlett-Excimer (Maximum 380 nm) überwiegend

durch Exciton-Resonanz stabilisiert wird, während das andere Singlett-Excimer (Maximum 430 nm) einen stärkeren Ladungsresonanzanteil besitzt.

Weiter erscheint es wichtig, darauf hinzuweisen, daß auch in Kap. 6.4 und 6.5 (Bestimmung der Nullfeldparameter und Ladungsresonanzanteile von syn- und anti-[2.2](1,4) Naphthalinophan) ähnliche Ergebnisse wie beim PVCa gefunden wurden.
Für Komplexe zweier gleicher Moleküle in verschiedener sterischer Anordnung wurde dort ebenfalls ein unterschiedlich großer Anteil der Ladungsresonanz-Konfigurationen gefunden. Während das eine Naphthalinophan (syn-) eine stark strukturierte Phosphoreszenz zeigt und nur durch Exciton-Wechselwirkung stabilisiert wird, ist die Phosphoreszenz des anderen Naphthalinophans (anti-) nur schwach strukturiert und zu 7 % durch Ladungsresonanz stabilisiert.

Der Vergleich der Ergebnisse für PVCa und den Naphthalinophanen führt zu der Überlegung, daß auch im PVCa - ebenso wie beim syn- und anti-Naphthalinophan - die Stabilisierung der Excimeren im Triplettzustand (und auch im Singlettzustand) von der geometrischen Anordnung der Komponenten abhängen sollte. Eine solche Abhängigkeit der Eigenschaften der beiden PVCa-Excimeren von der Molekülsymmetrie wurde bereits von G.E. Johnson[102] diskutiert.

7.3. Zusammenfassung

Im vorliegenden Kapitel wurde über die Fluoreszenz-, Phosphoreszenz- und ESR-Spektren einiger Poly-(N-vinylcarbazol)-(PVCa-)Proben berichtet.

Es konnte gezeigt werden, daß die Phosphoreszenz von PVCa aus zwei verschiedenen Excimeren-Zuständen stammt, die unterschiedlich stark stabilisiert sind.
Die ESR-spektroskopische Bestimmung der Nullfeldparameter ergab, daß das energetisch niedrigere Excimer mit unstrukturierter Phosphoreszenz im Triplettzustand durch Ladungsresonanz stabilisiert wird, das andere Excimer mit strukturierter Phosphoreszenz dagegen nicht. Bei dem in Kap. 6 untersuchten syn- und anti-[2.2](1,4)-Naphthalinophan wurden ähnliche Verhältnisse beobachtet.

8. Optische und ESR-spektroskopische Untersuchungen von Triphenylamin-Derivaten

8.1. Einführung und Problemstellung

Im Singlettzustand gibt es bekanntlich Excimere, die durch Komplexbildung zwischen einem angeregten Molekül und einem gleichen Molekül im Grundzustand entstehen[106]. Die Stabilisierung der Excimeren $(AA)^*$ kann beschrieben werden durch Exciton- und Ladungsresonanz-Wechselwirkung zwischen den komplexbildenden Komponenten[106] (s. auch Kap. 6 und 7):

$$(\overset{*}{A}A)_o \longleftrightarrow (A\overset{*}{A})_o \longleftrightarrow (A^-A^+)_o \longleftrightarrow (A^+A^-)_o.$$

Eine Beimischung der Struktur $^1(A^-A^+)_o$ im Singlett-Excimeren sollte insbesondere dann vorhanden sein, wenn der "reine" Ladungsresonanz-Zustand $^1(A^-A^+)_o$, dessen Energie man mit Hilfe der Halbstufenpotentiale berechnen kann (s. Kap. 2), keine wesentlich größere Energie besitzt als der angeregte Monomeren-Singlettzustand $^1A^*$.

Gleiche Überlegungen gelten in diesem Rahmen auch für Excimere im Triplettzustand $^3(AA)^*$. Ein Molekül mit günstigen Voraussetzungen für die Bildung eines Triplett-Excimeren sollte also eine Energie des Ladungsresonanzzustandes $^3(A^-A^+)_o$ aufweisen, die etwa so groß ist wie die Energie des Monomeren-Triplettzustandes $^3A^*$ oder kleiner.

Eine solche Voraussetzung ist bei Triphenylamin und seinen p-substituierten Derivaten $N(-\bigcirc\!\!-R)_3$ erfüllt. Diese Moleküle besitzen niedrige Oxidationspotentiale (zwischen 1.3 und 0.1 V vs.GKE.), nicht zu hohe negative Reduktionspotentiale (-1.9 bis etwa -3.0 V vs.GKE.)[109] und gleichzeitig relativ hohe Triplettenergien (2.4 bis 3.0 eV, s. Tab. 8.1).

Eine weitere Bedingung für das Auftreten eines Triplettkomplexes in einem rigiden Medium ist das Vorhandensein von Komplexen im Grundzustand. Dies kann man in vielen Fällen durch eine hohe Konzentration der Komponenten erzwingen (s. Kap. 1 und 4.1).
Für einige Triphenylamin-Derivate wurde denn auch in festem Zustand eine gegenüber der Monomeren-Phosphoreszenz rotverschobene unstrukturierte Phosphoreszenz beobachtet[110]. Diese Beobachtungen waren der Anlaß, mit Hilfe der ESR-Spektroskopie die D^m-Werte von festem Triphenylamin und festem Tri-p-tolylamin (TPTA, R = CH_3) zu bestimmen und mit den D^m-Werten dieser Moleküle in verdünnten Lösungen zu vergleichen (s. Abschnitt 8.2). Alle dabei erhaltenen D^m-Werte für diese Moleküle - sowohl in festem Zustand als auch in Lösung - sind jedoch mit 0.070 bis 0.083 cm^{-1} unerwartet klein im Vergleich zu den D^m-Werten von Anilin-Derivaten und dem strukturell verwandten N-Phenylcarbazol mit gleich großer Triplettenergie ($D^m \approx 0.11\ cm^{-1}$, s. Tab. 5.2 und 8.1). Brinen und Orloff[111] haben nämlich gezeigt, daß sich die Feinstruk-

Tabelle 8.1: Energien, D^m-Werte und Lebensdauern der Triplettzustände sowie Verhältnis von Fluoreszenz- zu Phosphoreszenzintensität für p-substituierte Triphenylamine $N(-\bigcirc\!\!-R)_3$ und N-Phenylcarbazol

R	E_T [eV]	$D^m(\Delta m=2)$ a) [cm^{-1}]	$^3\tau_{ESR}$ a) [sec]	$^3\tau_{Ph}$ b) [sec]	I_F/I_{Ph} b)
H	3.04 c)	0.0746	0.5	0.50	0.16
F	3.00	0.0723	0.5	0.55	0.19
CH_3	2.96 d)	0.0696	0.5	0.53	0.12
Cl	2.93	0.0777	0.3	0.25	0.09
Br	2.90	0.0786	- e)	- e)	0
OCH_3	2.83 d)	0.0583 0.0545 f)	0.7	0.74	0.20
$N(CH_3)_2$	2.63 d)	0.0379	0.8	0.87	0.35 0.20 f)
$NH\ CH(CH_3)_2$	2.55	0.0387	0.8	0.85	0.25 0.20 f)
$COOCH_3$	2.77	0.0732	0.5	0.53	4.3
$COCH_3$	2.65	0.0732	0.3	0.34	2.3
C_6H_5	2.57	0.0829	0.9	0.98	9.5
NO_2	2.41	0.0758 f) 0.0716 f) g)	0.4	0.27	4.1 f)
N-Phenyl-carbazol	3.05 d)	0.1057	6.0	7.9	5.0

a) T = 90 K, $5 \cdot 10^{-3}$ M in MTHF, Anregung mit Schott-Filter UG11
b) T = 77 K, $5 \cdot 10^{-3}$ M in MTHF, Anregung mit 313 nm
c) siehe [141], d) siehe [75], e) Lebensdauer sehr klein, Grössenordnung 10 msec, f) Anregung mit 365 nm, g) T ≈ 100 K.

turkonstanten D von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit den Triplettenergien dieser Moleküle korrelieren lassen ; eine ähnliche Beziehung sollte auch für die experimentell leichter zugänglichen Feinstrukturkonstanten D^m gelten, wenn sich die zugehörigen E-Werte ähnlich wie die D-Werte verhalten (s. Abschnitt 8.6.3).

Die unerwartet kleinen D^m-Werte führen zu der Vermutung, daß Triphenylamin-Derivate ebenso wie Triphenylmethan-Farbstoffe[112,113] oder andere Farbstoffe[42,92,114-123] sowohl in festem Zustand als auch in verdünnter Lösung überwiegend assoziiert vorliegen.
Falls dies zutrifft, sollten dimerisierte Triphenylamin-Derivate typische Dimeren-Eigenschaften besitzen:

a) Von einigen dimerisierten Farbstoffen ist bekannt, daß sie relativ kleine Feinstrukturkonstanten besitzen (D^m = 0.04 bis 0.07 cm^{-1})[121,122,124].

b) Das Absorptionsspektrum eines Dimeren weist typische Änderungen gegenüber dem Monomeren-Spektrum auf, die auf einer Aufspaltung des angeregten Singlettzustandes im Dimeren beruhen[42,92-94].*

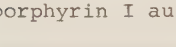
c) Durch diese Aufspaltung wird die Übergangswahrscheinlichkeit zum Triplettzustand und damit die Phosphoreszenz-Intensität relativ zur Fluoreszenz erhöht[93,94].

---

* Auch für Dimere von Anthracen und Anthracen-Derivaten wurde von Chandross und Ferguson[144-146] u.a. eine Änderung des Absorptionsspektrums festgestellt.

Eine Reihe von Triphenylamin-Derivaten wurde auf die oben angeführten Eigenschaften hin untersucht.* Als monomeres Bezugsmolekül diente dabei das Tri-p-biphenylamin, , ein Triphenylamin-Derivat, das infolge sterischer Hinderung nur schwer in der Lage ist, Komplexe zu bilden. Es unterscheidet sich vom unsubstituierten Triphenylamin durch drei Phenylgruppen in para-Stellung, die wegen sterischer Hinderung der ortho-Wasserstoffatome aus den Ringebenen des Triphenylamins herausgedreht sein müssen.

Solche verdrillten Phenylringe können bekanntlich eine Dimerisierung verhindern. An mehreren Beispielen wurde das bereits gezeigt:

So bildet z.B. 9,10-Diphenylanthracen im Gegensatz zu dem nahe verwandten 9,10-Dimethylanthracen keine Excimeren[125]. Eine Dimerisierung im Grundzustand, wie sie für einige Porphyrin-Derivate bei tiefen Temperaturen in Methylcyclohexan nachgewiesen wurde[120], war bei Zink-Tetraphenylporphyrin im Gegensatz zu Zink-Etioporphyrin I aus demselben Grund nicht zu beobachten[120]. Auch Untersuchungen von Tri-p-biphenylmethyl-Radikalen  , die wahrscheinlich eine ähnliche Struktur[126] wie Tribiphenylamin aufweisen, haben gezeigt, daß diese

---

* Ich bedanke mich bei Dr. R.I. Walter, Universität von Chicago, der mehrere der untersuchten Triphenylamin-Derivate (R = Cl, OCH_3, $COOCH_3$, $COCH_3$ und C_6H_5) zur Verfügung stellte. Bei Dr. W. Kühnle bedanke ich mich für die Synthese der Derivate mit R = F, Cl und OCH_3.

Radikale im Gegensatz zu anderen Triphenylmethyl-Derivaten in Lösung vollständig als Monomere vorliegen[127].

8.2. D^m-Werte

Aufgrund der oben angeführten Überlegungen entspricht es durchaus den Erwartungen, daß Tribiphenylamin den höchsten D^m-Wert von allen Triphenylamin-Derivaten aufweist, obwohl seine Triplettenergie relativ klein ist (s. Tab. 8.1). Eine Auftragung der D^m-Werte von $5 \cdot 10^{-3}$-molaren Lösungen von Triphenylamin-Derivaten in MTHF als Funktion der Triplettenergien (s. Abb. 8.1) zeigt deutlich, daß der D^m-Wert von Tribiphenylamin den D^m-Werten von aminosubstituierten Benzolen und Carbazol-Derivaten entspricht, die in Lösung als Monomere vorliegen (gefüllte Kreise in Abb. 8.1; Daten s. Tab. 5.2 und 8.1).

Die Triphenylamin-Derivate mit R = H, F, CH_3, OCH_3, $N(CH_3)_2$ und $NHCH(CH_3)_2$ sowie das Molekül N-Methyldiphenylamin (D^m = 0.0791 cm^{-1}) besitzen im Gegensatz dazu kleinere D^m-Werte (offene Kreise in Abb. 8.1).* Diese relativ kleinen D^m-Werte können auf eine Dimerisierung mit Ladungsresonanz zwischen den Molekülen zurückgeführt

---

* Der Wert D^m = 0.0791 cm^{-1} für N-Methyldiphenylamin ist auch erheblich kleiner als der D^m-Wert von Diphenylamin (D^m = 0.0992 cm^{-1})[33]. Diese Verkleinerung von D^m kann nicht auf dem kleinen Einfluß einer Methylgruppe[56] beruhen.

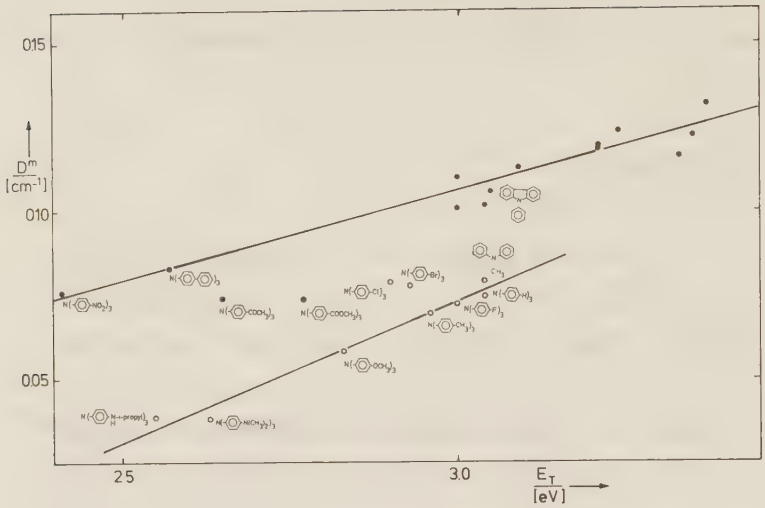


Abb. 8.1: D^m-Werte von allen hier untersuchten Triphenylamin-Derivaten (mit Ausnahme der Nitroverbindung $5 \cdot 10^{-3}$ M in MTHF), von aminosubstituierten Benzolen sowie von NEC und N-Phenylcarbazol als Funktion der Triplettenergien (Daten s. Tab. 5.2 und 8.1). Die durch offene Kreise gekennzeichneten Moleküle liegen in diesen Lösungen als Dimere, die übrigen überwiegend als Monomere vor (s. Text). Die eingezeichneten Geraden wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt ohne Berücksichtigung der Derivate mit R = $COCH_3$, $COOCH_3$, Cl und Br. In diesen Fällen könnte eine Annäherung der Moleküle durch sterische Hinderung erschwert sein, jedoch ist eine Dimerisierung nicht ausgeschlossen (s. Text, S. 168).

werden (s. Kap. 3.3 und 6.5).

Die Moleküle mit R = Cl, Br, $COOCH_3$ und $COCH_3$ lassen sich aufgrund ihrer D^m-Werte weder der Gruppe der monomeren noch der Gruppe der dimeren Triphenylamin-Derivate zuordnen. Eine Zuordnung dieser Moleküle erfolgt in den nachfolgenden Abschnitten anhand weiterer Messungen.

Das Tri-(p-nitrophenyl)amin (R = NO_2), das wegen seiner geringen Löslichkeit in MTHF in kleineren Konzentrationen untersucht wurde als die anderen Derivate, ist aufgrund der Auftragung in Abb. 8.1 den monomeren Molekülen zuzuordnen.

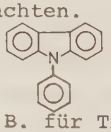
Die qualitative Beobachtung dagegen, daß für dieses Molekül bei Abkühlung des Lösungsmittels von etwa 100 K auf 77 K eine Blauverschiebung von Fluoreszenz und Phosphoreszenz erfolgt, legt die Vermutung nahe, daß dieses Triphenylamin-Derivat im Grundzustand zwar nicht als Dimeres stabil ist, daß das Dimere aber im angeregten Zustand durch Diffusion entstehen kann. Zwischen dem D^m-Wert bei 90 K (D^m = 0.0758 cm^{-1}, gelbe Phosphoreszenz) und dem Wert bei 100 - 110 K (D^m = 0.0716 cm^{-1}, orange Phosphoreszenz) besteht ein Unterschied, der um etwa einen Faktor 10 größer ist als bisher bekannte Auswirkungen einer Temperaturänderung auf die D^m-Werte von monomeren Molekülen (für Coronen und Naphthalin zum Beispiel $-2 \cdot 10^{-5}$ cm^{-1}/K [142,143]). Auch diese Beobachtung läßt auf eine Dimerisierung von Tri-(p-nitrophenyl)amin bei Temperaturen > 100 K schließen.

Ein ähnlicher Unterschied in den ESR-Spektren bei Änderung

der Temperatur wurde auch für das Molekül Acridinorange gefunden, wobei das ESR-Spektrum bei höherer Temperatur (140 K) einem Dimeren zugeordnet wurde[121].

Da bekannt ist, daß einige Triphenylamin-Derivate in Lösung bei Raumtemperatur photochemisch unter Ringschluß zu N-Phenylcarbazol-Derivaten reagieren[128,129], könnte man einwenden, daß die gefundenen ESR-Übergänge von solchen Ringschlußprodukten herrühren. Dagegen sprechen jedoch folgende Argumente:

1.) Alle Proben mit Triphenylamin-Derivaten wurden grundsätzlich nur bei tiefen Temperaturen (77 - 90 K) bestrahlt, um photochemische Reaktionen auszuschalten. Bei diesen tiefen Temperaturen tritt eine Carbazolbildung durch Ringschluß der Triphenylamine nicht mehr auf[128].
Auch nach starker Bestrahlung während der ESR-Messungen war im Phosphoreszenz-Spektrum die Struktur eines N-Phenylcarbazol-Derivats nicht zu beobachten.

2.) Der D^m-Wert von N-Phenylcarbazol  liegt mit 0.1057 cm^{-1} erheblich höher als der z.B. für Triphenylamin gefundene Wert (0.0746 cm^{-1}). (Zum Vergleich sind die Meßdaten für N-Phenylcarbazol in der Tab. 8.1 ebenfalls angegeben.)

3.) Eine Dimerisierung wurde auch für das Triphenylamin-Derivat mit R = $N(CH_3)_2$ festgestellt. Dieses Molekül reagiert jedoch in neutraler Lösung nicht unter Ringschluß. Der gefundene kleine D^m-Wert (0.0379 cm^{-1}) kann also

schon aus diesem Grund nicht auf ein Ringschlußprodukt zurückgeführt werden.

4.) Sowohl die Phosphoreszenz- als auch die ESR-Abklingzeiten der dimeren und monomeren Triphenylamin-Derivate (s. Tab. 8.1) sind kleiner als 1 sec (s. Tab. 8.1 und [130]), Carbazol-Derivate zeigen dagegen Lebensdauern von 6 bis 8 sec (s. Tab. 8.1 und [131]).

Die angeführten Punkte sind ein Beweis dafür, daß die gefundenen ESR-Signale nur den Triphenylamin-Derivaten, nicht aber den entsprechenden Ringschlußprodukten zuzuordnen sind.

Um zu prüfen, ob eine Dimerisierung der Triphenylamin-Derivate wie bei einigen Farbstoffen von der Konzentration der gelösten Substanz oder der Solvatationsfähigkeit des Lösungsmittels abhängt[42,115-120,122], wurden für Triphenylamin und TPTA (R = CH_3) ESR-Messungen im $\Delta m=2$-Bereich für verschiedene Konzentrationen und verschiedene Lösungsmittel durchgeführt (s. Tab. 8.2).
Die dabei festgestellten Unterschiede zwischen den D^m-Werten sind jedoch so klein, daß man sie nicht als Unterschiede zwischen Monomeren- und Dimeren-ESR-Absorption deuten kann. Es dürfte sich hier vielmehr um den Einfluß des Mediums auf die Elektronenverteilung eines Moleküls oder Molekül-Komplexes handeln.
Da es also nicht gelang, in dem untersuchten Konzentrationsbereich und in den verwendeten Lösungsmitteln eine

Tabelle 8.2: D^m-Werte von Triphenylamin und Tri-p-tolylamin (TPTA) in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Konzentrationen

	Lösungsmittel	Konzentration [M]	D^m [cm^{-1}]
Triphenylamin	MTHF	$1.6 \cdot 10^{-3}$	0.0747
	MTHF	$4 \cdot 10^{-3}$	0.0753
	MTHF	$5 \cdot 10^{-3}$	0.0746
	MTHF	1.4	0.0737
	fest (Pulver)	-	0.0801
Tri-p-tolylamin (TPTA)	MTHF	$5 \cdot 10^{-4}$	0.0721
	MTHF	$2.6 \cdot 10^{-3}$	0.0697
	Äthanol	$5 \cdot 10^{-3}$	0.0697
	MTHF	"	0.0696
	i-Pentan	"	0.0677
	Methylcyclohexan	"	0.0673
	fest (Pulver)	-	0.0832
	fest(Einkristall)	-	0.0831*

* An einem TPTA-Einkristall wurden $\Delta m = 1$-Übergänge mit Hyperfein-Aufspaltung beobachtet.

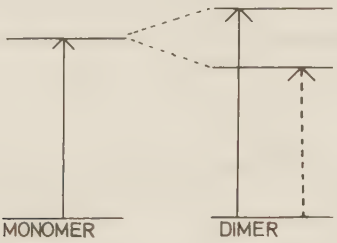
Monomeren-ESR-Absorption zu beobachten, müssen Triphenylamin und TPTA nicht nur in $5 \cdot 10^{-3}$-molaren MTHF-Lösungen, sondern in allen untersuchten Proben als Dimeren vorliegen.

Aus den relativ kleinen D^m-Werten der assoziierten Triphenylamin-Derivate folgt, daß die Stabilisierung der Dimeren im Triplettzustand mindestens zum Teil durch Ladungsresonanz erfolgt (s. Kap. 6.5). Eine Unterscheidung zwischen einem Triplett-Dimeren und einem Triplett-Excimeren kann nur aufgrund der Absorptionsspektren getroffen werden (s. Kap. 6.5). Ist eine Assoziation bereits im Grundzustand vorhanden, wie es in Dimeren der Fall ist (s. Abschnitt 8.1), so kann sie auf van der Waals'schen Anziehungskräften beruhen[42,92], die unabhängig von der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels sind[92]. Eine solche Assoziation läßt sich anhand der Absorptionsspektren nachweisen.

8.3. Absorptionsspektren

Moleküle, die in Lösung oder in einer rigiden Matrix als Dimeren vorliegen, zeigen eine charakteristische Änderung des Absorptionsspektrums gegenüber dem Monomeren. Durch die Dimerisierung spaltet sich der angeregte Singlettzustand in zwei Zustände auf, von denen einer energetisch höher und der andere niedriger als der angeregte Singlett-

zustand des Monomeren liegt[42,92-94]:



Der energetisch höhere Zustand hat bei parallel angeordneten Molekülen das größere resultierende Übergangsmoment in der Absorption[42,92-94].

Für Lösungen einiger Di- und Triphenylmethan-Derivate und anderer Farbstoffe wurde, wie oben beschrieben, eine Aufspaltung der Monomeren-Absorption in mehrere Banden festgestellt, wenn die Konzentration des Farbstoffs erhöht[112-118,132], die Polarität des Lösungsmittels verringert[120,132] oder die Temperatur erniedrigt wurde[114,115,117,120,132].

Um dieses für assoziierte Farbstoffe gefundene Verhalten bei den vorliegenden Molekülen zu prüfen, wurden die Absorptionsspektren verschiedener Triphenylamin-Derivate in MTHF als Funktion der Temperatur und der Konzentration untersucht.
Aus den Abb. 8.2 und 8.3 ist zu sehen, daß bei Abkühlung von Lösungen der Triphenylamin-Derivate mit R = C_6H_5, $COOCH_3$ und CH_3 die Absorptionsspektren dieser Moleküle

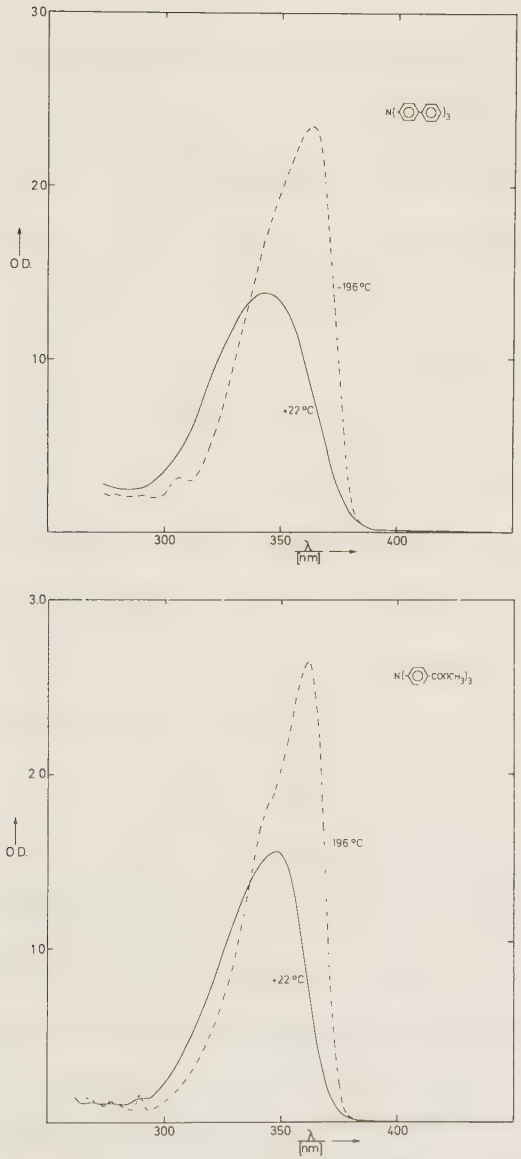


Abb. 8.2: Absorptionsspektren einer $2 \cdot 10^{-5}$-molaren Lösung von Tribiphenylamin (oben) und einer $1 \cdot 10^{-4}$-molaren Lösung von Tris-(p-carbomethoxyphenyl)amin (R = $COOCH_3$, unten) in MTHF bei Raumtemperatur (———) und 77 K (- - -); Schichtdicke 10 bzw. 4 mm.

eine Blauverschiebung gegenüber der Absorption bei Raumtemperatur zeigen.
Im Absorptionsspektrum von Tribiphenylamin (Abb. 8.2, oben) ist außer dieser Blauverschiebung keine Änderung im Absorptionsspektrum zu erkennen. Dieses Molekül ist also nicht nur aufgrund seines relativ großen D^m-Wertes, sondern auch aufgrund seines Absorptionsspektrums als monomer anzusehen.
Die Absorption des TCPA (R = $COOCH_3$) bei 77 K (Abb. 8.2, unten) unterscheidet sich vom Spektrum bei Raumtemperatur (außer durch die erwähnte Blauverschiebung) durch eine schwache Schulter kürzerwellig als die (Monomeren-)Absorption bei etwa 360 nm. Diese nur kleine Änderung des Spektrums zeigt, daß TCPA-Moleküle - wenn überhaupt - in MTHF nur wenig dimerisiert sind oder daß in einem vorhandenen Dimeren nur eine geringe Wechselwirkung zwischen den Molekülen besteht. Diese Beobachtung stimmt mit dem für TCPA gefundenen relativ großen D^m-Wert überein.

Für das Tribiphenylamin war dieses Verhalten aufgrund der in der Einleitung (Abschnitt 8.1) erwähnten sterischen Behinderung durch die zusätzlichen Phenylgruppen in para-Stellung zu erwarten. Im Falle des TCPA könnte - ebenso wie beim Triphenylamin-Derivat mit R = $COCH_3$ - eine freie Drehbarkeit der Substituenten eine Annäherung der Moleküle erschweren. Durch einen größeren intermolekularen Abstand wäre dann die Wechselwirkung zwischen den Molekülen geringer.

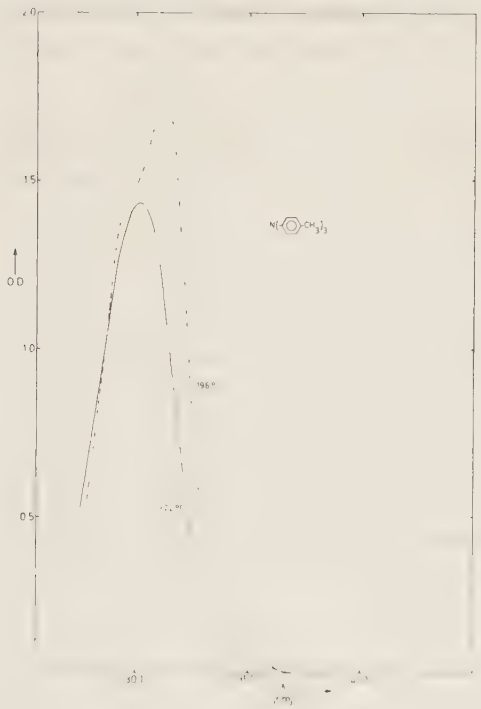


Abb. 8.3: Absorptionsspektrum einer $1 \cdot 10^{-4}$-molaren Lösung von Tri-p-tolylamin (R = CH_3) in MTHF bei Raumtemperatur (———) und 77 K (- - -); Schichtdicke 4 mm.

Im Absorptionsspektrum von TPTA in MTHF (s. Abb. 8.3) und auch von Triphenylamin in EPA* treten bei Abkühlung zusätzlich zur Monomeren-Bande zwei weitere Banden hervor,

---

* EPA ist eine Mischung aus Diäthyläther, Isopentan und Äthanol im Volumenverhältnis 5:5:2.

ein stärkerer Übergang bei kürzeren Wellen und ein schwächerer, strukturierter Übergang bei längeren Wellen.

Während diese Moleküle also bei Raumtemperatur nicht oder nur schwach dimerisiert sind, läßt die Aufspaltung des Absorptionsspektrums bei 77 K eine Dimerisierung erkennen.

Bei den Triphenylamin-Derivaten mit R = F (siehe [128]), OCH_3 und $N(CH_3)_2$ (s. Abb. 8.4) sowie $NHCH(CH_3)_2$, die besonders kleine D^m-Werte zeigen, sind die zusätzlichen Dimeren-Banden bereits bei Raumtemperatur vorhanden. Die längerwellige Bande tritt dann jeweils nur als eine Schulter im Spektrum auf; durch Abkühlung wird ihre Struktur erkennbar.

Eine Anregung von TPAA (R = OCH_3) ausschließlich in die langwellige Absorptionsbande (s. Abb. 8.4) mit 365 nm ergab einen kleineren D^m-Wert (0.0545 cm^{-1}) als eine Anregung mit den Anregungslinien 313, 337 und 365 nm zusammen (Schott-Filter UG 11, D^m = 0.0583 cm^{-1}). Diese Abhängigkeit des D^m-Wertes von der Anregungswellenlänge läßt darauf schließen, daß sich das Absorptionsspektrum von TPAA aus den Absorptionen von mindestens zwei Spezies mit unterschiedlichen D^m-Werten zusammensetzt.
Eine ähnliche Abhängigkeit der ESR-Spektren von der Anregungswellenlänge wurde auch für einige Farbstoffe gefunden und auf eine Assoziation der Moleküle zurückgeführt[122].

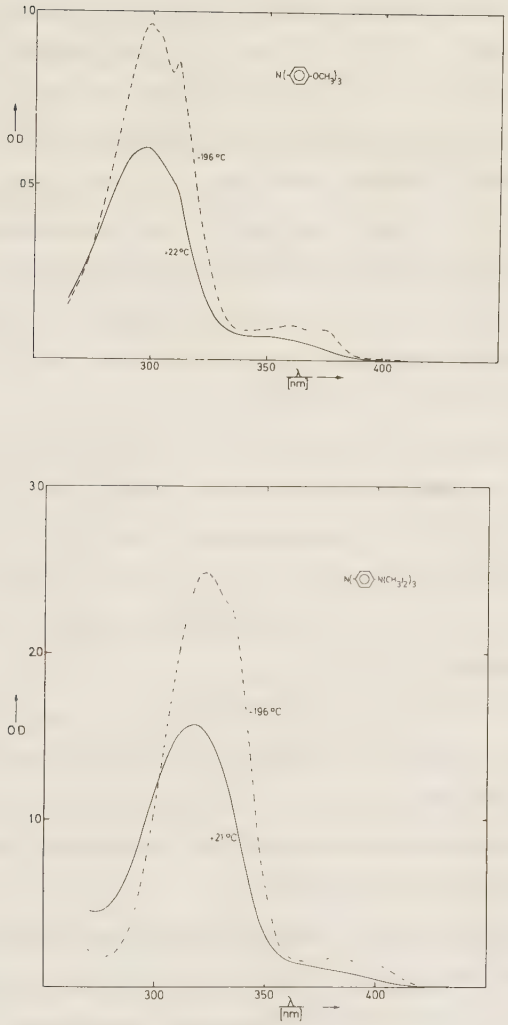


Abb. 8.4: Absorptionsspektren einer $2 \cdot 10^{-5}$-molaren Lösung von Tri-p-anisylamin (R = OCH_3, oben) und einer $1 \cdot 10^{-4}$-molaren Lösung von Tris-(p-N,N-dimethylaminophenyl)amin (R = $N(CH_3)_2$, unten) in MTHF bei Raumtemperatur (———) und 77 K (---); Schichtdicke 10 bzw. 4 mm.

Faßt man die oben diskutierten Ergebnisse zusammen, so kann man sagen, daß die Aufspaltung der Absorptionsbanden im Spektrum der Triphenylamin-Derivate mit R = H, CH_3, F, OCH_3, $N(CH_3)_2$ und $NHCH(CH_3)_2$ als Beweis dafür angesehen werden kann, daß diese Moleküle in den untersuchten Lösungen entweder bei tiefen Temperaturen (R = H, CH_3) oder bereits bei Raumtemperatur (R = F, OCH_3, $N(CH_3)_2$ und $NHCH(CH_3)_2$) in starkem Maße dimerisiert sind.

Außer bei Abkühlung der Lösungen sollten die Absorptionsspektren dimerisierter Moleküle ihre Struktur auch in Abhängigkeit von der Konzentration ändern. Eine solche Konzentrationsabhängigkeit konnte jedoch bei Raumtemperatur in 10^{-3}- bis 10^{-6}-molaren Lösungen nicht gefunden werden.
Diese Beobachtung steht im Einklang mit Absorptionsmessungen an zur Assoziation neigenden Farbstoff-Molekülen, die bei Raumtemperatur in diesem Konzentrationsbereich ebenfalls nur eine geringe oder keine Änderung des Spektrums zeigen[112,113,115].
Bei 77 K dagegen wiesen diese Moleküle eine starke Änderung des Absorptionsspektrums mit wachsender Konzentration auf, die auf eine zunehmende Assoziation schliessen läßt[112,113,115]. Im Rahmen weiterer Untersuchungen sollten daher Absorptionsmessungen bei tiefen Temperaturen für verschiedene Konzentrationen der Triphenylamin-Derivate durchgeführt werden.

8.4. Verhältnis der Intensitäten von Fluoreszenz und Phosphoreszenz

Durch die im letzten Abschnitt festgestellte Aufspaltung des angeregten Singlettzustandes im Dimeren wird die Energiedifferenz zwischen dem niedrigsten Energieniveau dieses Singlettzustandes und dem Triplettzustand verringert. Da eine Annäherung der Energien zweier Zustände verschiedener Multiplizität im allgemeinen die Interkombination zwischen diesen Zuständen vergrößert[133], wird in den Dimeren die Intensität der Phosphoreszenz relativ zur Fluoreszenz erhöht[93,94,134].
Eine solche Erhöhung der Emissionsintensität eines damals "metastabil" genannten Zustandes (jetzt: Triplettzustand) auf Kosten der Fluoreszenz wurde bereits 1939 bei der Assoziation von Farbstoffen beobachtet[135] und 1952 von Zanker[115] quantitativ untersucht.
Die Größe des Intensitätsverhältnisses zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz ist also ein qualitatives Maß für den Grad der Assoziation verschiedener Substanzen. Für die in dieser Arbeit untersuchten Triphenylamin-Derivate sind diese Verhältnisse I_F/I_{Ph} in der Tabelle 8.1 angegeben.

Alle Triphenylamin-Derivate, die auch aufgrund ihrer D^m-Werte und Absorptionsspektren eine Dimerisierung erkennen lassen, zeigen Werte für I_F/I_{Ph}, die kleiner sind als 0.4. Die Moleküle mit R = $N(CH_3)_2$ und R = $NHCH(CH_3)_2$ zeigen bei

Anregung in die langwellige Schulter des Absorptionsspektrums mit 365 nm, d.h. in eine Dimeren-Bande (s. Abb. 8.4), einen kleineren Wert für I_F/I_{Ph} (I_F/I_{Ph} = 0.20) als bei Anregung mit 313 nm (I_F/I_{Ph} = 0.35 bzw. 0.25). Eine ähnliche Abhängigkeit des Verhältnisses I_F/I_{Ph} von der Anregungswellenlänge wurde für assoziierte Acridinorange-Kationen ebenfalls gefunden[116].

Die Triphenylamin-Derivate mit R = Cl und Br, für welche die D^m-Werte keine eindeutige Zuordnung zu Monomeren oder Dimeren ermöglichten (s. Abschnitt 8.2), zeigen ebenfalls sehr kleine Werte für I_F/I_{Ph} (0.09 bzw. 0.00). Dieses Experiment spricht dafür, daß eine Dimerisierung auftritt. Bei diesen Molekülen liegt allerdings zusätzlich ein Schweratomeffekt vor, d.h. es besteht eine Erhöhung der Singlett-Triplett-Übergangswahrscheinlichkeit durch Spin-Bahn-Kopplung der Chlor- bzw. Brom-Atome[133]. Deshalb muß zur endgültigen Klärung auf das Δm=1-Spektrum des Cl-Derivats verwiesen werden (s. Abschnitt 8.5).

Das nicht dimerisierte Tribiphenylamin und das nur wenig assoziierte TCPA (R = $COOCH_3$) weisen im Vergleich zu den dimerisierten Triphenylamin-Derivaten relativ große Werte von I_F/I_{Ph} auf (9.5 bzw. 4.3). Auch für Tri-(p-nitrophenyl)amin (R = NO_2) und Tri-(p-acetoxyphenyl)amin (R = $COCH_3$) wurden mit 4.1 und 2.3 relativ große Werte für I_F/I_{Ph} gefunden. Diese Werte lassen auf eine

nur geringe Assoziation dieser Moleküle in den untersuchten Lösungen schließen, was mit ihren relativ großen D^m-Werten übereinstimmt (s. Abschnitt 8.2). Für das Molekül N-Phenylcarbazol, strukturell verwandt mit Triphenylamin, in Lösung jedoch monomer (D^m = 0.1057 cm^{-1}), ist I_F/I_{Ph} mit 5.0 ebenfalls groß, für die nicht assoziierten aromatischen Amine wie N-Methylanilin, DEA, DMT, N,N-Dimethyl-p-anisidin oder p-Aminobenzonitril ist I_F/I_{Ph} größer oder gleich 0.8. In jedem Fall ist dieses Verhältnis also deutlich größer als für alle dimerisierten Triphenylamin-Derivate.

Auch von Kasha et al.[93] war eine Vergrößerung der Phosphoreszenz-Quantenausbeute relativ zur Fluoreszenz sowohl für Di- und Triphenylmethan im Vergleich mit Toluol als auch für Di- und Triphenylamin im Vergleich mit DMA beobachtet worden.
Die Autoren deuteten diese Anhebung als Folge intramolekularer Wechselwirkung zwischen den Phenylringen. Da diese Wechselwirkung jedoch auch beim Tribiphenylamin auftreten müßte, für dieses Molekül jedoch mit 9.5 ein wesentlich höherer Wert für I_F/I_{Ph} gefunden wurde als z.B. für DEA (I_F/I_{Ph} = 0.8), erscheint es plausibler, die Vergrößerung der Phosphoreszenz-Quantenausbeute auf eine intermolekulare Wechselwirkung zurückzuführen.

8.5. ESR-Messungen (Δm=1-Übergänge)

Durch die in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Experimente wurde gezeigt, daß mit Ausnahme des Tribiphenylamins und der Derivate mit R = $COOCH_3$, $COCH_3$ und NO_2 die untersuchten Triphenylamin-Derivate in starkem Maße dimerisiert sind. Aus der Größe der D^m-Werte kann man folgern, daß im Triplettzustand der Dimeren eine je nach Substanz mehr oder weniger starke Ladungsresonanz erfolgt. Auskunft über die Symmetrie der Triplett-Moleküle oder Komplexe kann man jedoch nur erhalten, wenn man zusätzlich mit Hilfe der Δm=1-Übergänge die Feinstrukturkonstanten D und E bestimmt.

Die Messung dieser ESR-Spektren für einige Triphenylamin-Derivate ergab überraschenderweise sehr deutliche Unterschiede zwischen den Spektren der nicht oder nur wenig dimerisierten Moleküle einerseits und der dimerisierten Moleküle andererseits.
Zunächst sollen die Δm=1-Übergänge der nicht oder wenig dimerisierten Triphenylamin-Derivate mit R = C_6H_5 (Tribiphenylamin), $COOCH_3$ (TCPA) und $COCH_3$ betrachtet werden (s. Abb. 8.5; für das p-Nitro-Derivat wurden wegen zu geringer Löslichkeit keine Δm=1-Übergänge gefunden).
Die Spektren dieser Moleküle zeigen ebenso wie das Δm=1-Spektrum von N-Phenylcarbazol (Abb. 8.6) oder auch

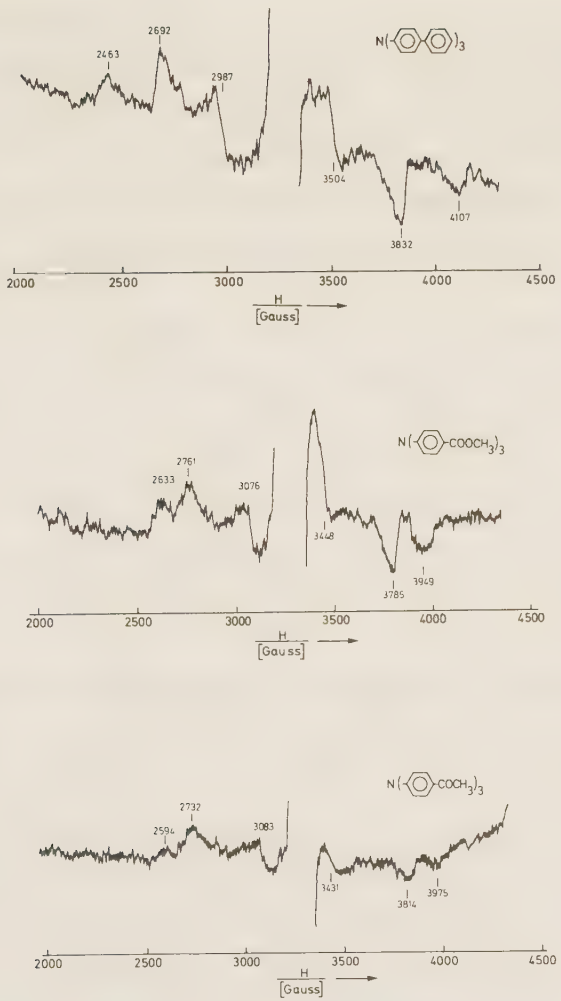


Abb. 8.5: Δm=1-Spektren von Triphenylamin-Derivaten mit R = C_6H_5, $COOCH_3$ und $COCH_3$ (jeweils $5 \cdot 10^{-3}$M) in MTHF bei 90 K (ν = 9227 MHz, 9225 MHz bzw. 9224 MHz). Das ungünstige Signal-Rausch-Verhältnis für das Derivat mit R = $COCH_3$ (unten) ist auf eine relativ kleine Lebensdauer zurückzuführen (0.3 sec, s. Tab. 8.1).

Naphthalin[31] deutlich sechs verschiedene Übergänge im $\Delta m=1$-Bereich (s. Tab.8.3, Seite 186). Da Moleküle mit dreifacher Axialsymmetrie (E=0) nur vier verschiedene Absorptionslinien in diesem Bereich aufweisen[32], sind die sechs Übergänge ein Beweis dafür, daß diese Amine keine dreifache Axialsymmetrie besitzen ($E \neq 0$).

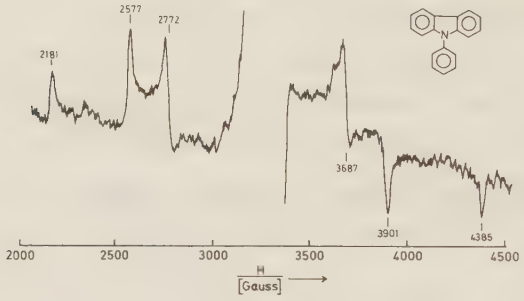


Abb. 8.6: $\Delta m=1$-Spektrum von N-Phenylcarbazol ($5 \cdot 10^{-3}$ M) in MTHF bei 90 K (ν = 9 224 MHz)

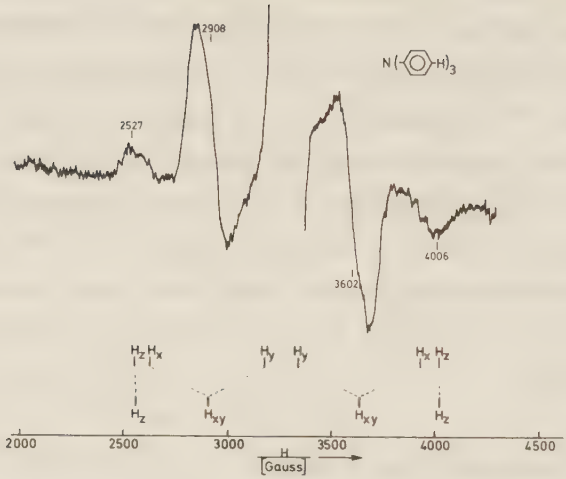
Aus den $\Delta m=1$-Übergängen wurden die Feinstrukturkonstanten X, Y, Z, D und E bestimmt (s. Tab. 8.4, Seite 187). Die Vorzeichen dieser Feinstrukturkonstanten sind nicht bekannt. Sie wurden wie üblich[33] so gewählt, daß X positiv ist. Die Zuordnung der $\Delta m=1$-Übergänge erfolgte entsprechend Berechnungen von de Jong für Benzol- und Naphthalin-Derivate (siehe [33,56]). Die aus den D- und E-Werten nach $D^m = \sqrt{D^2 + 3E^2}$ bestimmten D^m-Werte stimmen für die oben angegebenen Triphenylamin-Derivate gut mit den aus den $\Delta m=2$-Übergängen bestimmten Werten überein

(s. Tab. 8.4).

Im Gegensatz zu diesen nicht oder wenig dimerisierten Triphenylamin-Derivaten mit R = C_6H_5,$COOCH_3$ und $COCH_3$ zeigen die Derivate mit R = H, CH_3, F, Cl und OCH_3 wie Moleküle mit mindestens dreifacher Axialsymmetrie (E=O) ein Spektrum, das im Δm=1-Bereich aus vier Linien besteht (s. Abb. 8.7 bis 8.9 und Tab. 8.3; für das para-Brom-Derivat konnten wegen einer sehr kleinen Triplett-Lebensdauer keine Δm=1-Übergänge registriert werden).

Eine Berechnung der D-Werte mit E=O wie üblich[29] erstens aus dem äußeren Linienpaar H_z und zweitens aus dem inneren Linienpaar H_{xy} ergibt jedoch für keinen D-Wert eine Übereinstimmung mit den aus den Δm=2-Spektren ermittelten D^m-Werten, die ja wegen E=O gleich den D-Werten sein sollten (s. Tab. 8.4). Die Annahme E=O kann daher aufgrund dieser Tatsache nicht richtig sein.

Eine andere Möglichkeit der Deutung ist die Annahme, daß E ungleich null ist und jeweils zwei Übergänge infolge einer starken Verbreiterung der Linien an einer gemeinsamen Stelle des Feldes auftreten, wie es auch schon bei Triplett-ESR-Spektren anderer Moleküle beobachtet wurde[136,137]. (Eine Interpretation für ein solches Verhalten wird im Abschnitt 8.6.2 gegeben.)
Unter der Voraussetzung, daß die Verbreiterung zwischen den beiden inneren Linienpaaren H_x, H_y stattfindet und



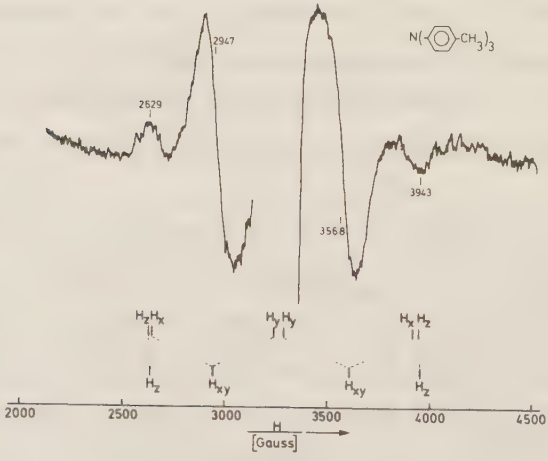


Abb. 8.7: Δm=1-Spektren von Triphenylamin (R = H) und TPTA (R = CH_3) (jeweils $5 \cdot 10^{-3}$ M) in MTHF bei 90 K (ν = 9 225 MHz)

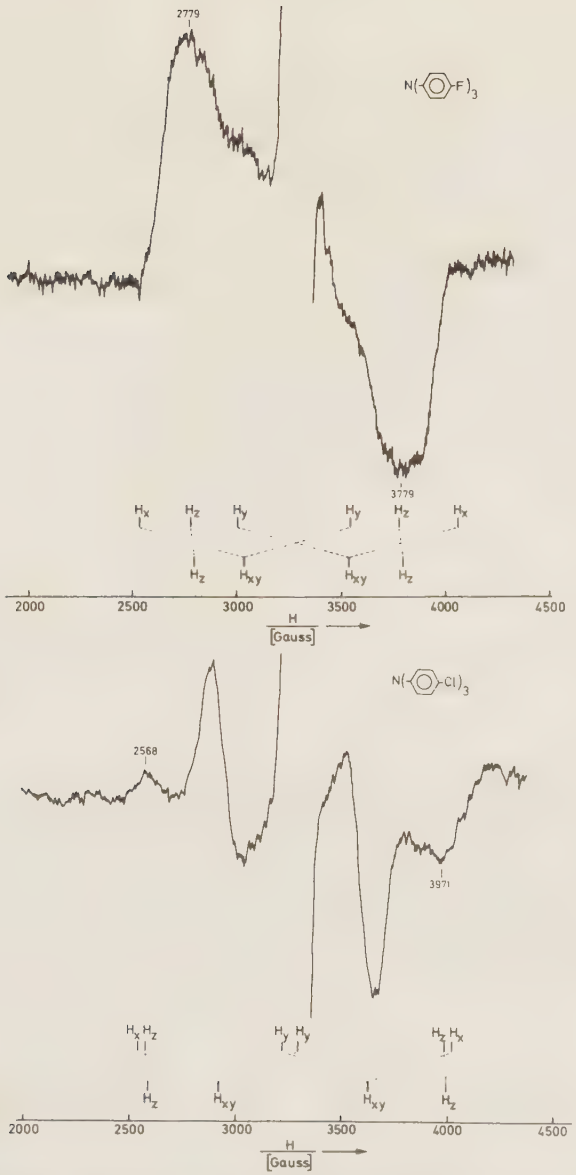


Abb. 8.8: Δm=1-Spektren von Tri-(p-fluorphenyl)amin (R=F) und Tri-(p-chlorphenyl)amin (R=Cl) (jeweils $5 \cdot 10^{-3}$ M) in MTHF bei 90 K (ν = 9 228 bzw. 9 227 MHz). Die Linienverbreiterung im oberen Spektrum kann auf eine Hyperfein-Wechselwirkung mit den Fluor-Atomen zurückgeführt werden[140].

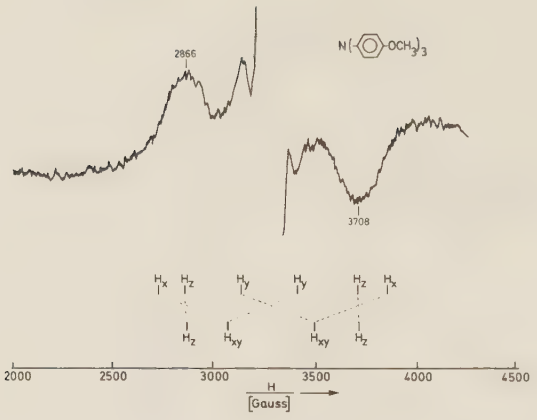


Abb. 8.9: Δm=1-Spektrum von TPAA (R = OCH_3) ($5 \cdot 10^{-3}$ M) in Methylcyclohexan bei 90 K (ν = 9 228 MHz)

die Übergänge H_z davon nicht beeinflußt werden (s. Abschnitt 8.6.2), kann mit dem Linienpaar H_z ein Wert für D berechnet werden. Unter Benutzung von $D^m(\Delta m=2)$ erhält man daraus den zugehörigen E-Wert, denn es gilt nach Gleichung 3.11

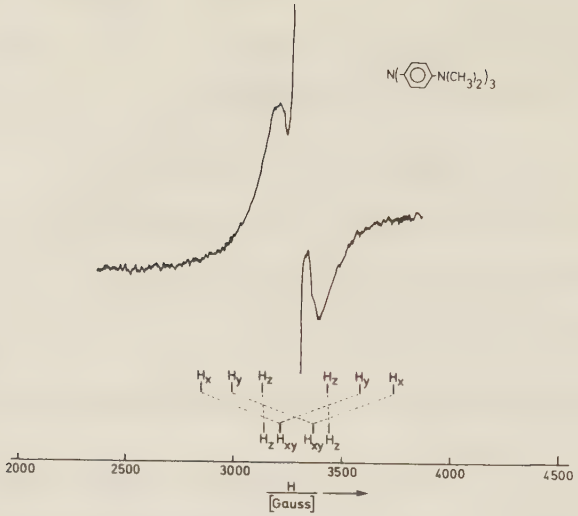
$$E = \sqrt{\frac{1}{3}(D^{m2} - D^2)}$$

Die so erhaltenen D- und E-Werte sind in der Tabelle 8.5 aufgeführt (s. Seite 188).

Kennt man D und E sowie das Feld $H_o = \frac{h\nu}{g\beta}$ (ν = Klystronfrequenz), so kann man mit Hilfe der Gleichungen 3.9

die vier Übergänge H_x, H_y berechnen (s. Tab. 8.6, S. 189). Diese Übergänge sind in den Abb. 8.7 bis 8.9 jeweils in der oberen Reihe der berechneten Linien als Striche markiert. (Zur Kontrolle wurden auch die Übergänge H_z auf die gleiche Weise aus D und E berechnet.)
Mit den gleichen D-Werten unter der Bedingung X=Y (Verbreiterung von je zwei Übergängen H_x, H_y) lassen sich die in der jeweils unteren Reihe der Abbildungen markierten Übergänge berechnen (Daten s. Tab. 8.6). Diese Übergänge stimmen gut mit den experimentell ermittelten Spektren überein.
Die einzige Ausnahme ist das Spektrum von TPAA (R = OCH_3). In diesem Fall scheint eine Verbreiterung der Linien H_x, H_y nicht zu erfolgen.

In der Abb. 8.10 sind die Δm=1-Spektren der aminosubstituierten Triphenylamine (R = $N(CH_3)_2$ und $NHCH(CH_3)_2$) wiedergegeben. Man sieht, daß in diesen Spektren die zur Bestimmung von D notwendigen Übergänge H_z von den Übergängen H_{xy} und von der Radikalabsorption überlagert sind. Eine zweifelsfreie Bestimmung der Linien H_z ist deshalb aus diesen Spektren nicht möglich.
Um trotzdem zumindest eine Abschätzung der Feinstrukturkonstanten D und E zu erhalten, wurde ein anderer Weg gewählt:
Eine Auftragung der oben bestimmten D-Werte für die Derivate mit R = H, CH_3 und OCH_3 als Funktion der D^m-Werte zeigt eine lineare Relation. Aus einer solchen Auftragung



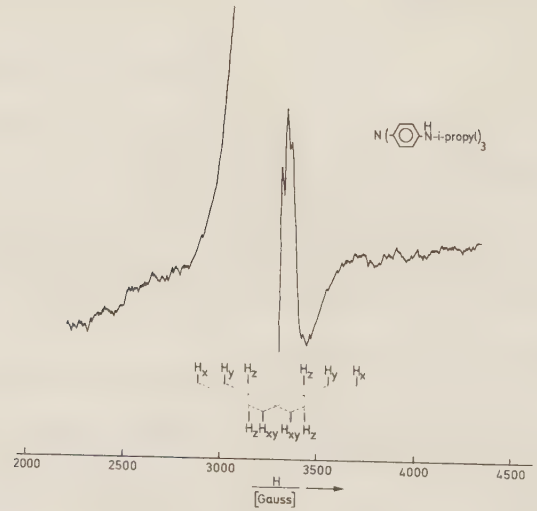


Abb. 8.10: Δm=1-Spektren von Tris-(p-N,N-dimethylaminophenyl)-amin (R = $N(CH_3)_2$) in Methylcyclohexan und Tris-(p-isopropyl-aminophenyl)amin (R = NH $CH(CH_3)_2$) in MTHF (jeweils $5 \cdot 10^{-3}$M) bei 90 K (ν = 9 228 bzw. 9 224 MHz)

wurden die D-Werte für die aminosubstituierten Derivate extrapoliert ($D = 0.0121\ cm^{-1}$ für $R = N(CH_3)_2$ und $D = 0.0134\ cm^{-1}$ für $R = NHCH(CH_3)_2$). Aus den Werten für D und D^m wurden auf die oben beschriebene Weise die zugehörigen E-Werte berechnet (s. Tab. 8.5).
Die daraus berechneten Übergänge im $\Delta m=1$-Spektrum (s. Tab. 8.6) sind in der Abbildung 8.10 eingezeichnet. Die gute Übereinstimmung der Linien mit den ESR-Spektren zeigt, daß die Abschätzung mit den Experimenten in Einklang steht.

Tabelle 8.3: Experimentell ermittelte ESR-Daten für Triphenylamin-Derivate und N-Phenylcarbazol in MTHF bei 90 K; Anregung mit Schott-Filter UG11; alle Werte in Gauss

$N(R)_3$ R=	H_{min}	H_o	H_{z_1}	H_{x_1}	H_{y_1}	H_o	H_{y_2}	H_{x_2}	H_{z_2}
$COCH_3$	1583.1	3292.9	2594	2732	3083	3292	3431	3814	3975
$COOCH_3$	1583.3	3293.1	2633	2761	3076	3292	3448	3785	3949
C_6H_5	1564.8	3292.8	2463	2692	2987	3293	3504	3832	4107
NO_2	1578.0 [a)] 1585.5 [a)b)]	3291.9	-	-	-	-	-	-	-
N-Phenyl-carbazol	1510.9	3291.8	2181	2577	2772	3292	3687	3901	4385
				H_{xy_1}			H_{xy_2}		
H	1580.1	3291.8	2527	2908		3292	3602		4006
CH_3	1588.8	3291.9	2629	2947		3292	3568		3943
Cl	1574.8	3292.4	2568	2924		3292	3593		3971
F	1584.8	3293.0	2779	?		3293	3422		3779
OCH_3 [c)]	1606.4 1609.1	3292.4 3293.1	2814 2866	3044 ?		3292 3293	3358 ?		3752 3708
$NHCH(CH_3)_2$	1628.6	3292.0	?	?		3292	3385		3441
$N(CH_3)_2$	1629.9	3293.1	? [d)] (3194)	?		3293	?		(3384) (3391) [d)]
Br	1572.6	3291.7	-	-		-	-		-

a) Anregung mit 365 nm

b) Temperatur ≈ 100 K

c) untere Reihe: Anregung mit 365 nm

d) in Methylcyclohexan

Tabelle 8.4: Experimentell ermittelte Feinstrukturkonstanten für Triphenylamin-Derivate in MTHF bei 90 K (in cm^{-1}, Anregung mit Schott-Filter UG11)

R =	X	Y	Z	|D|	|E|	$D^{m}(\Delta m=1)$	$D^{m}(\Delta m=2)$
N-Phenyl-carbazol	0.0410	0.0282	-0.0693	0.1039	0.0064	0.1045	0.1057
$COOCH_3$	0.0313	0.0109	-0.0423	0.0634	0.0102	0.0658	0.0732
$COCH_3$	0.0333	0.0105	-0.0438	0.0657	0.0114	0.0686	0.0732
C_6H_5	0.0354	0.0160	-0.0515	0.0772	0.0097	0.0790	0.0829
NO_2	-	-	-	-	-	-	0.0758 [b)] 0.0716 [b)d)]
H				0.0670	0.0000		0.0746
F				0.0467 [a)]	0.0000		0.0723
CH_3				0.0597	0.0000		0.0696
Cl				0.0641	0.0000		0.0777
Br				-	-		0.0786
OCH_3				0.0438 [a)] 0.0394 [a)b)]	0.0000		0.0583 0.0545 [b)]
$N(CH_3)_2$				0.0092 [a)c)]	?		0.0379
$NHCH(CH_3)_2$				?	?		0.0387

a) berechnet aus dem äußeren Linienpaar H_z

b) Anregung mit 365 nm

c) in Methylcyclohexan

d) T ≈ 100 K

Tabelle 8.5: Berechnete Feinstrukturkonstanten für Triphenylamin-Derivate (in cm^{-1});
Z und D bestimmt aus dem Linienpaar H_z;
obere Reihe: |E| bestimmt nach $|E| = \sqrt{\frac{D^{m2}-D^2}{3}}$,
untere Reihe: $E = 0$, $X = Y = -\frac{1}{2}Z$

R =	X	Y	Z	D	|E|	$D^m(\Delta m=1)$	$D^m(\Delta m=2)$
H	0.0392	0.0068	-0.0461	0.0691	0.0162	0.0746	0.0746
	0.0230		-0.0461	0.0691	0	0.0691	
F	0.0425	-0.0213	-0.0311	0.0467	0.0319	0.0723	0.0723
	0.0156		-0.0311	0.0467	0	0.0467	
CH_3	0.0394	0.0016	-0.0409	0.0614	0.0189	0.0696	0.0696
	0.0205		-0.0409	0.0614	0	0.0614	
Cl	0.0460	-0.0022	-0.0437	0.0656	0.0241	0.0778	0.0777
	0.0219		-0.0437	0.0656	0	0.0656	
OCH_3 a)	0.0368	-0.0095	-0.0292	0.0438	0.0222	0.0583	0.0583
	0.0146		-0.0292	0.0438	0	0.0438	
OCH_3 b)	0.0348	-0.0086	-0.0263	0.0394	0.0217	0.0545	0.0545
	0.0132		-0.0263	0.0394	0	0.0394	
$N(CH_3)_2$	0.0247	-0.0167	-0.0081	0.0121 c)	0.0207	0.0378	0.0379
	0.0040		-0.0081	0.0121 c)	0	0.0121	
$NHCH(CH_3)_2$	0.0255	-0.0165	-0.0089	0.0134 c)	0.0210	0.0388	0.0387
	0.0045		-0.0089	0.0134 c)	0	0.0134	

a) für Anregung mit Schott-Filter UG11

b) für Anregung mit 365 nm

c) extrapoliert (s. Text)

Tabelle 8.6: Übergänge im $\Delta m=1$-Spektrum einiger Triphenylamin-Derivate (in Gauß), berechnet aus den Feinstrukturkonstanten der Tabelle 8.5;

obere Reihe: $|E|$ bestimmt nach $|E| = \sqrt{\frac{1}{3}(D^{m2}-D^2}$,

untere Reihe: $E = 0$

R =	H_{z_1}	H_{x_1}	H_{y_1}	H_o	H_{y_2}	H_{x_2}	H_{z_2}
H	2547	2647	3149	3292	3371	3911	4027
	2553	2899		3292	3643		4031
F	2773	2530	3530	3293	3002	4054	3777
	2793	3033		3293	3534		3793
CH_3	2627	2651	3239	3292	3289	3917	3944
	2634	2945		3292	3605		3950
Cl	2577	2545	3293	3292	3221	4023	3985
	2590	2920		3292	3626		3994
OCH_3 a)	2813	2699	3396	3292	3150	3881	3753
	2823	3049		3292	3518		3761
OCH_3 b)	2862	2732	3415	3293	3139	3851	3707
	2872	3075			3497		3714
$N(CH_3)_2$	3156	2896	3556	3293	3020	3690	3415
	3163	3228		3293	3357		3422
$NHCH(CH_3)_2$	3141	2883	3552	3292	3021	3700	3428
	3149	3220		3292	3363		3435

a) für Anregung mit Schott-Filter UG11

b) für Anregung mit 365 nm

8.6. Diskussion der ESR-Messungen

8.6.1. Symmetrie der Triphenylamin-Derivate

Im letzten Abschnitt wurden aus den Δm=1-Übergängen einiger Triphenylamin-Derivate auf verschiedene Weise die Feinstrukturkonstanten D und E bestimmt. In keinem Fall ergaben die Messungen für E den Wert O.
Das bedeutet, daß diese Moleküle zumindest im Triplettzustand bei 90 K keine symmetrische Propeller-Konfiguration besitzen können, wie sie für Triphenylamin[138] und auch für das Kristallviolett-Kation[132] vorgeschlagen wurde (Kristallviolett ist ein dreifach p-substituiertes Triphenylmethan-Derivat mit R = $N(CH_3)_2$).
Für das Kation dieses Triphenylmethan-Derivats und das Para-Rosanilin-Kation (Triphenylmethan-Derivat mit R = NH_2) sowie für das Triphenylmethyl-Kation und das Triphenylmethyl-Anion wurde ebenfalls aufgrund von Δm=1-Triplett-ESR-Spektren eine Abweichung von einer dreifachen Axialsymmetrie gefunden[124,137].
Man muß also sowohl für Triphenylamin- als auch für Triphenylmethan-Derivate eine Struktur annehmen, in der die drei Phenylringe entweder (in Lösung) asymmetrisch um ihre Bindung zum Zentralatom rotieren[139] oder (in einer rigiden Matrix) in Rotationskonformationen eingefroren sind, die keine dreifache Axialsymmetrie aufweisen.

Die Annahme, daß bei 77 K keine oder nur eine geringe

Bewegung im Molekülgerüst besteht, soll durch das folgende aus der Literatur bekannte Experiment erhärtet werden:
Im Temperaturbereich zwischen 77 K und 20 K wurde für das Kation von Triphenylmethan in einer Mischung aus Phosphorsäure und Essigsäure keine Änderung des Triplett-$\Delta m=1$-Spektrums gefunden[137]. Diese Beobachtung spricht dafür, daß zumindest in diesem Medium keine Bewegung im Triphenylmethan-Molekülgerüst mehr möglich ist, die eine Veränderung der Elektronenverteilung hervorrufen kann. (Ein solcher Hinweis schließt natürlich nicht die Notwendigkeit von ESR-Messungen für die Triphenylamin-Derivate in MTHF bei Temperaturen < 90 K aus.)

8.6.2. Delokalisierung des π-Elektronensystems in der x,y-Ebene *

Vergleicht man die Linienbreiten der $\Delta m=1$-Übergänge in den untersuchten Spektren, so stellt man fest, daß die Übergänge aller Triphenylamin-Derivate breiter sind als die Übergänge von N-Phenylcarbazol.
Diese Verbreiterung kann zum Teil auf die Überlagerung der ESR-Signale von Triplettzuständen verschiedener

---

* Als Molekülebene (x,y-Ebene) eines p-substituierten Triphenylamin- bzw. Triphenylmethan-Derivats sei diejenige Ebene definiert, die durch das Zentralatom und zwei Substituenten bestimmt wird.

eingefrorener Konformationen eines Moleküls zurückzuführen sein, die durch verschiedene Orientierungen der Phenylringe zueinander entstanden sein könnten. Dieser Grund wurde für eine Linienverbreiterung auch von Leaver[124] angegeben.
Im Falle des Tri-(p-fluorphenyl)amins kann zusätzlich der Einfluß der Fluor-Atome durch Hyperfein-Wechselwirkung[140] die Linien verbreitern.

Das Zusammenfallen zweier Linien H_x, H_y zu einem Übergang H_{xy} in den Spektren der Triphenylamin-Derivate mit R = H, CH_3, Cl, $N(CH_3)_2$, $NHCH(CH_3)_2$ und auch F läßt sich jedoch nicht durch derartige molekülspezifische Eigenschaften erklären.
Man kann dagegen einen solchen Übergang als die resultierende Gesamtabsorption von verschiedenen eingefrorenen Rotations-Konfigurationen eines Dimeren ansehen:
Die beiden Komponenten eines solchen Dimeren liegen - dieser Deutung folgend - koplanar zueinander und können verschiedene relative Orientierungen in der x,y-Ebene zueinander haben, während der Abstand beider Moleküle in z-Richtung (senkrecht zu den Molekülebenen) konstant bleibt.
Wenn in einem Dimeren keine Energie-Barriere für eine Rotation der Moleküle besteht, d.h. wenn keine Rotationskonfiguration energetisch bevorzugt ist, ist beim Einfrieren einer Lösung natürlich jede Dimeren-Konfiguration gleich wahrscheinlich. Es gibt dann keine definierte

x- und y-Richtung für einen solchen Komplex, so daß im ESR-Spektrum die Absorptionen H_x und H_y beim gleichen Magnetfeld auftreten, $E = 1/2 \cdot (Y-X)$ also scheinbar gleich null ist (vgl. Abb. 8.7 bis 8.10, untere Reihe der berechneten Übergänge). Diese Interpretation steht (außer beim Molekül TPAA mit $R = OCH_3$) im Einklang mit den Experimenten.
Geht man von definierten Werten von X und Y für eine bestimmte dieser Dimeren-Rotationskonfigurationen aus (Abb. 8.7 bis 8.10, obere Reihe der berechneten Übergänge), so ist $E \neq 0$. Dieser E-Wert ist dann umso größer, je mehr die Molekülebenen im Dimeren gegeneinander verschoben sind.

Die oben gegebene Interpretation der Dimeren-ESR-Spektren beruht, wie schon gesagt, auf der Annahme, daß verschiedene relative Orientierungen der Moleküle zueinander in der x,y-Ebene möglich sind.
In einem Ladungsübertragungskomplex $^{1,3}(A^-D^+)$ ist dies gegeben, wenn keine Coulomb-Energie-Barriere im Hinblick auf eine Rotation besteht. Obwohl bei den Triphenylamin-Dimeren keine vollständige Ladungstrennung vorliegt, sondern nur Ladungsresonanz (s. Kap. 8.1), sollen hier Berechnungen von Coulomb-Energien erwähnt werden, die für die Singlett-Hetero-Excimeren Anthracen/TPTA ($R = CH_3$) und Anthracen/TPDA ($R = N(CH_3)_2$ durchgeführt wurden[75]. Diese Berechnungen haben gezeigt, daß für diese Komplexe mit Triphenylamin-Derivaten als Donoren im Gegensatz zu

anderen Hetero-Excimeren (z.B. Anthracen/DMA) keine Coulomb-Energie-Barriere für eine Rotation der Komponenten um die Gleichgewichtsposition existiert[75].

8.6.3. Intermolekulare Wechselwirkung (Diskussion der D-Werte)

Nachdem bisher die Auswirkung einer Dimerisierung auf die Delokalisierung des π-Elektronensystems in der x,y-Ebene diskutiert wurde, soll nun in diesem Abschnitt auch die Auswirkung der Dimerisierung auf die Ausdehnung des konjugierten π-Elektronensystems in Richtung der z-Achse, d.h. senkrecht zu den Molekülebenen, untersucht werden. Ein Maß dafür sind die D-Werte der untersuchten Triphenylamin-Derivate.

Den weitaus größten D-Wert hat - wie erwartet - das monomere Tribiphenylamin mit $D \approx 0.077\ cm^{-1}$.
Für die Triphenylamin-Derivate mit R = H, F, CH_3 und Cl liegen die D-Werte ebenso wie für die Derivate mit R = $COOCH_3$ und $COCH_3$ zwischen 0.06 und 0.07 cm^{-1}. Das bedeutet, daß die Ausdehnung des π-Elektronensystems in z-Richtung für diese Derivate etwa gleich sein wird. Der Grad der Ladungsresonanz, die eine Delokalisierung der beiden ungepaarten π-Elektronen über beide Moleküle eines Dimeren und damit eine Verkleinerung des D-Wertes hervorruft, ist also für diese Derivate im Triplettzustand

relativ klein.
Für das Triphenylamin-Derivat TPAA ($R = OCH_3$) dagegen ist D etwa 0.044 cm^{-1}, für die aminosubstituierten Triphenylamine ($R = N(CH_3)_2$ und $NHCH(CH_3)_2$ mit etwa 0.013 cm^{-1} sogar kleiner als die zugehörigen absoluten Werte für E ($|E| \approx 0.021\ cm^{-1}$). Für diese Moleküle ist also der mittlere Abstand der ungepaarten Triplett-Elektronen in z-Richtung, d.h. im Dimeren senkrecht zu den Molekülebenen, relativ groß. Mit anderen Worten: Für diese drei Triphenylamin-Derivate ist der Grad der Ladungsresonanz im Triplettzustand des Dimeren größer als für die anderen Derivate.

Die starke Stabilisierung des Dimeren-Triplettzustandes durch Ladungsresonanz für die Derivate mit $R = OCH_3$, $N(CH_3)_2$ und $NHCH(CH_3)_2$ stimmt mit der experimentellen Beobachtung einer relativ starken Wechselwirkung zwischen den Molekülen im Dimeren-Grundzustand überein (s. Abschnitt 8.3). Diese starke Wechselwirkung zeigt sich darin, daß die genannten Triphenylamin-Derivate im Gegensatz zu den anderen Derivaten schon bei Raumtemperatur und nicht erst bei Abkühlung eine Aufspaltung des Absorptionsspektrums aufweisen (s. Abb. 8.4 und Abschnitt 8.3).

Im Abschnitt 8.2 war bereits eine Ladungsresonanz in den Dimeren von Triphenylamin-Derivaten aufgrund einer Auftragung der D^m-Werte aller untersuchten Triphenylamin-

Derivate und einiger aromatischer Amine als Funktion der Triplettenergien angenommen worden, jedoch unter dem Vorbehalt, daß sich die E-Werte ähnlich wie die D-Werte verhalten.

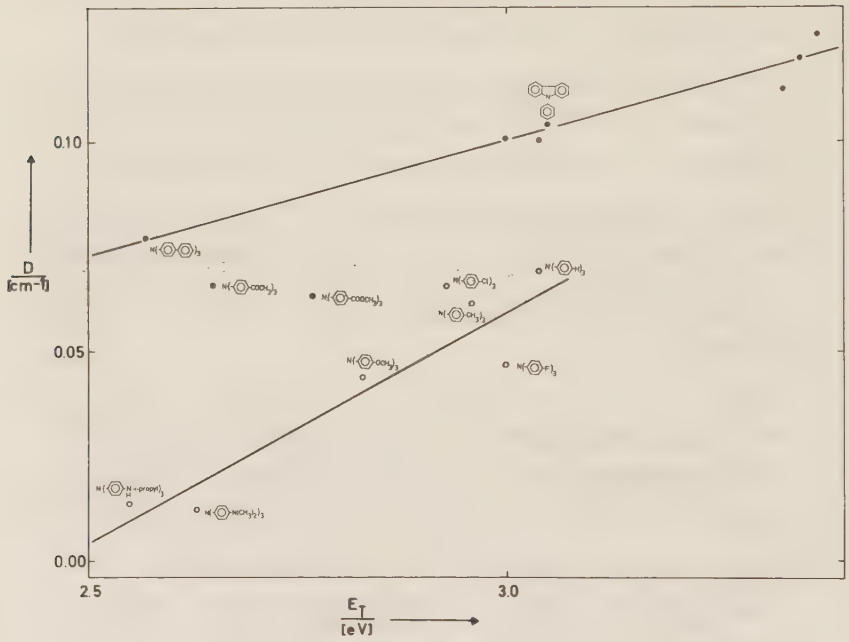


Abb. 8.11: D-Werte von Triphenylamin-Derivaten ($5 \cdot 10^{-3}$ M in MTHF oder Methylcyclohexan bei 90 K, s. Tab. 8.4, 8.5), von N-Phenylcarbazol (s. Tab. 8.4) und N-Äthylcarbazol (D = 0.1010 cm^{-1}, s. Tab. 7.1) sowie von einigen aminosubstituierten Benzolen[33]: Anilin (D = 0.1254 cm^{-1}), DMA (D = 0.1197cm^{-1}), DEA (D = 0.1124 cm^{-1}) und N,N-Dimethyl-p-aminobenzonitril (D = 0.1008 cm^{-1}) als Funktion der Triplettenergien. Die durch offene Kreise gekennzeichneten Moleküle liegen als Dimere, die übrigen überwiegend als Monomere vor (s. Text). Die eingezeichneten Geraden wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt ohne Berücksichtigung der Derivate mit R = $COCH_3$, $COOCH_3$ und Cl (s. Abb. 8.1 und Text).

In der Abb. 8.11 sind nun nicht die D^m-Werte, sondern wie auch bei Brinen und Orloff[111] die D-Werte der untersuchten Triphenylamin-Derivate und anderer aromatischer Amine (siehe [33]) sowie die D-Werte von N-Phenylcarbazol und NEC gegen die Triplettenergien der Moleküle aufgetragen. Auch diese Auftragung zeigt deutlich kleinere Werte für die dimerisierten Triphenylamin-Derivate im Vergleich zu den überwiegend monomeren Molekülen.

Die Folgerung, daß die Triphenylamin-Derivate mit R = H, F, CH_3, Cl, OCH_3, $N(CH_3)_2$ und $NHCH(CH_3)_2$ in den untersuchten $5 \cdot 10^{-3}$-molaren MTHF-Lösungen als Dimeren vorliegen, die Moleküle mit R = C_6H_5, $COOCH_3$ und $COCH_3$ dagegen nicht oder nur in geringem Maße, wird also auch durch die Auftragung der D-Werte gegen die Triplettenergien in Abb. 8.11 bekräftigt.

8.7. Zusammenfassung

Im Kapitel 8 wurden die Absorptions-, Emissions- und Triplett-ESR-Spektren einer Reihe von para-substituierten Triphenylaminen $N(-\bigcirc\!\!-R)_3$ im Hinblick auf eine Dimerisierung dieser Moleküle in Lösung untersucht.
Es konnte gezeigt werden, daß die Moleküle mit R = H, F, CH_3, Cl, OCH_3, $N(CH_3)_2$ und $NHCH(CH_3)_2$ in $5 \cdot 10^{-3}$-molaren MTHF-Lösungen bei 77 K weitgehend als Dimeren vorliegen. Das sterisch gehinderte Tri-p-biphenylamin (R = C_6H_5) ist

dagegen nicht dimerisiert. Die Triphenylamin-Derivate mit R = $COOCH_3$, $COCH_3$ und NO_2 sind nur schwach assoziiert.

Die dimerisierten Moleküle zeigen infolge einer Aufspaltung des angeregten Singlettzustandes eine Aufspaltung der Monomeren-Absorption in eine starke Bande bei kürzeren und eine schwache Bande bei längeren Wellen, wie es bereits bei dimerisierten Farbstoffen gefunden wurde. Anhand der Absorptionsspektren ließ sich zeigen, daß der Grad der Dimerisierung mit sinkender Temperatur zunimmt.
Die Intensitätsverhältnisse von Fluoreszenz zu Phosphoreszenz I_F/I_{Ph} geben ebenso wie die Absorptionsspektren Auskunft über eine Dimerisierung der Triphenylamin-Derivate, da durch die erwähnte Aufspaltung des angeregten Singlettzustandes im Dimeren die Übergangswahrscheinlichkeit zum Triplettzustand erhöht wird. Für die dimeren Triphenylamin-Derivate ist I_F/I_{Ph} kleiner als 0.4, für die überwiegend monomeren Triphenylamin-Derivate größer als 2 und für andere monomere aromatische Amine größer als 0.8.

Während die Assoziationskräfte im Grundzustand - wie bei solchen Komplexen üblich - van der Waals'sche Anziehungskräfte sein dürften, wird der Triplettzustand der Dimeren durch Ladungsresonanz stabilisiert. Diese Ladungsresonanz kann anhand der Feinstrukturkonstanten nachgewiesen werden: Für die dimeren Triphenylamin-Derivate

wurden kleinere D^m-Werte gefunden als für die monomeren Moleküle Tribiphenylamin und N-Phenylcarbazol sowie für aromatische Amine mit etwa gleich großen Triplettenergien, was auf eine stärkere Delokalisierung des konjugierten π-Elektronensystems in den Dimeren hinweist.

Die Triplett-ESR-Spektren im Δm=1-Bereich für die dimeren Triphenylamin-Derivate mit R = H, F, CH_3, Cl, OCH_3, $N(CH_3)_2$ und $NHCH(CH_3)_2$ bestehen im Gegensatz zu den Spektren der überwiegend monomeren Derivate (R = C_6H_5, $COOCH_3$ und $COCH_3$) nicht aus jeweils drei Linienpaaren, sondern nur aus zwei Paaren, von denen eines durch Verbreiterung der Übergänge H_x und H_y in der Molekülebene entstanden sein kann. Diese Übergänge werden durch Überlagerung der ESR-Absorptionen einer Vielzahl von Rotationskonfigurationen des Dimeren erklärt.

9. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird über optische und ESR-spektroskopische Messungen an molekularen Komplexen im Triplettzustand berichtet. Es stehen damit zwei unabhängige Methoden zur Verfügung, um Aufschluß über diese Komplexe zu erhalten.

Die ESR-Messungen wurden an statistisch verteilten Molekülen in 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) bei 90 K durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, daß die gemessenen Nullfeldparameter D^m, D und E ein sehr empfindliches Maß für die Elektronenverteilung in einem bestimmten Komplex sind. Dies wird insbesondere aus einer Auftragung der D^m-Werte gegen die Differenzen der Halbstufenpotentiale $E_D^{ox} - E_A^{red}$ in Kap. 5 deutlich.

In vielen Fällen ermöglichten es die Nullfeldparameter, den Beitrag von Ladungsübertragungs-(CT-)Konfigurationen zur VB-Wellenfunktion eines Triplettkomplexes abzuschätzen.
Im Kapitel 5 wird dieser sogenannte CT-Charakter für eine Reihe von Komplexen mit cyanosubstituierten Benzolen als Akzeptoren und amino-, methoxy- oder methylsubstituierten Benzolen als Donoren aus den D^m-Werten berechnet. Es wird festgestellt, daß die Triplettzustände der A/D-Komplexe im Gegensatz zu den Singlettzuständen nicht als im wesentlichen "reine" CT-Komplexe angesehen werden

können, sondern daß für Triplettkomplexe die Beimischung von lokal angeregten Zuständen $^3(\overset{*}{AD})_o$ bzw. $^3(A\overset{*}{D})_o$ in den VB-Wellenfunktionen wichtig wird.

Außer den oben erwähnten CT-Anteilen wurden die Energiedifferenzen Δ_{ST} zwischen den Komplex-Fluoreszenz- und Phosphoreszenzmaxima in MTHF bei 77 K für eine größere Anzahl von A/D-Systemen bestimmt, und zwar für Komplexe mit cyano- und carbomethoxysubstituierten Benzolen sowie Phthalanhydrid-Derivaten als Akzeptoren und den oben genannten Donoren. Die Größe Δ_{ST} kann als ein Maß für die Energiestabilisierung des Komplex-Triplettzustandes relativ zum Komplex-Singlettzustand angesehen werden.

Es wird gezeigt, daß sowohl der CT-Charakter als auch Δ_{ST} für ein bestimmtes A/D-System von der Energiedifferenz zwischen dem jeweils niedrigsten lokal angeregten Triplettzustand $^3(\overset{*}{AD})_o$ bzw. $^3(A\overset{*}{D})_o$ und dem (theoretischen) CT-Zustand $^3(A^-D^+)_o$ abhängig sind. Die Energie $^3E_{CT}$ dieses Zustandes kann aus den vorliegenden Ergebnissen als Funktion der Halbstufenpotentiale bestimmt werden. Ebenso läßt sich aus den Messungen das Matrixelement $\beta = \langle ^3(A^-D^+)_o|\mathcal{H}|^3(\overset{*}{AD})_o\rangle$ bzw. $\beta = \langle ^3(A^-D^+)_o|\mathcal{H}|^3(A\overset{*}{D})_o\rangle$ für die Wechselwirkung zwischen den Zuständen $^3(A^-D^+)_o$ und $^3(\overset{*}{AD})_o$ bzw. $^3(A\overset{*}{D})_o$ in einem Triplettkomplex ermitteln.

In den Kapiteln 6 bis 8 wird über Triplettkomplexe berichtet, die zwischen gleichen Komponenten gebildet

werden: erstens mit Poly(N-vinylcarbazol) (PVCa) über sogenannte Triplett-Excimere, die nur im angeregten Zustand als Komplexe vorliegen (s. Kap. 7), und zweitens mit Cyclophanen und einer Reihe von Triphenylamin-Derivaten über Triplett-Dimere (s. Kap. 6 und 8). Aus den Absorptionsspektren kann man auf die Anwesenheit dieser Dimere im Grundzustand schließen.

Literaturverzeichnis

1) H. Leonhardt und A. Weller, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 67, 791 (1963)

2) H. Beens und A. Weller, in: "Organic Molecular Photophysics", Vol. II, (J.B. Birks ed.), Wiley and Sons, London 1975, S. 159 ff.

3) A. Weller, in: "The Exciplex", Academic Press, Inc., New York 1975, S. 23 ff.

4) K. Zachariasse, in: "The Exciplex", Academic Press, Inc., New York 1975, S. 275 ff.

5) S. Nagakura, in: "Excited States, Vol. 2" Academic Press, Inc., New York 1975, S. 321 ff.

6) H. Knibbe, K. Röllig, F.P. Schäfer und A. Weller, J. Chem Phys. 47, 1184 (1967)

7) S. Iwata, J. Tanaka und S. Nagakura, J. Chem. Phys. 47, 2203 (1967)

8) H. Beens und A. Weller, in: "Molecular Luminescence", E.C. Lim, ed., New York 1969, S. 203 ff.

9) H. Hayashi, S. Nagakura und S. Iwata, Mol. Phys. 13, 489 (1967)

10) H. Hayashi, S. Iwata und S. Nagakura, J. Chem. Phys. 50, 993 (1969)

11) H. Beens, J. de Jong und A. Weller, Colloque Ampère XV, Amsterdam 1969, S. 289 ff.

12) H. Hayashi und S. Nagakura, Mol. Phys. 19, 45 (1970)

13) S. Matsumoto, S. Nagakura, Y. Shimozato, H. Hayashi und J. Nakamura, Bull. Chem. Soc. Japan 47, 604 (1974)

14) S. Matsumoto, S. Nagakura und H. Hayashi, Mol. Phys. 29, 167 (1975)

15) H. Hayashi, M. Yagi und N. Nishi, J. Luminescence 12/13, 169 (1976)

16) P. Krebs, E. Sackmann und J. Schwarz, Chem Phys. Lett. 8, 417 (1971)

17) H. Möhwald und E. Sackmann, Chem. Phys. Lett. 26, 509 (1974)

18) H. Möhwald und E. Sackmann, Z. Naturforsch. 29a, 1216 (1974)

19) N.S. Dalal, D. Haarer, J. Bargon und H. Möhwald, Chem. Phys. Lett. 40, 326 (1976)

20) E. Sackmann und P. Krebs, Chem. Phys. Lett. 4, 65 (1969)

21) P. Krebs, Dissertation, Universität Stuttgart, 1973

22) E.S. Pysh und N.C. Yang, J. Am. Chem. Soc. 85, 2124 (1963)

23) M.E. Peover, Nature (London) 191, 702 (1961)

24) M.E. Peover, Trans. Faraday Soc. 58, 656, 1656, 2370 (1962)

25) E.C.M. Chen und W.E. Wentworth, J. Chem. Phys. 63, 3183 (1975)

26) H. Knibbe, D. Rehm und A. Weller, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 839 (1969)

27) D. Rehm und A. Weller, Z. Phys. Chem. N.F. 69, 183 (1970)

28) D. Rehm, Z. Naturforsch. 25a, 1442 (1970)

29) C.A. Hutchinson Jr. und B.W. Mangum, J. Chem. Phys. 29, 952 (1958), 34, 908 (1961)

30) J.H. van der Waals und M.S. de Groot, Mol. Phys. 2, 333 (1959), 3, 190 (1960)

31) W.A. Yager, E. Wasserman und R.M.R. Cramer, J. Chem. Phys. 37, 1148 (1962)

32) E. Wasserman, L.C. Snyder und W.A. Yager, J. Chem. Phys. 41, 1963 (1964)

33) J. de Jong, Dissertation, Freie Universität Amsterdam, 1970

34) J. de Jong und C. MacLean, Theor. Chim. Acta 21, 98 (1971)

35) H.F. Hameka und L.J. Oosterhoff, Mol. Phys. 1, 358 (1958)

36) Ph. Kottis, Ann. Physique 4, 459 (1969)

37) H. Leonhardt und A. Weller, in: "Luminescence of Organic and Inorganic Materials", Kallmann & Spruch, eds., Wiley & Sons, New York 1962, S. 74

38) A. Weller, Nobel Symposium 5, S. Claesson ed., Almqvist & Wiksell, Stockholm 1967, S. 413

39) H. Knibbe, D. Rehm und A. Weller, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 257 (1968)

40) H. Greenspan und E. Fischer, J. Phys. Chem. 69, 2466 (1965)

41) A.C. Ling und J.E. Willard, J. Phys. Chem. 72, 1918 (1968)

42) Th. Förster, "Fluoreszenz organischer Verbindungen", Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1951

43) J.F. Ambrose, R.F. Nelson, J. Electrochem. Soc. 115, 1159 (1968)

44) E.S. Pysh und N.C. Yang, J. Am. Chem. Soc. 85, 2124 (1963)

45) L. Eberson und K. Nyberg, J. Am. Chem. Soc. 88, 1686 (1966)

46) V.G. Mairanovskii, I.E. Valashek und G.I. Samokhvalov, Sovj. Electrochem. 3, 538 (1967)

47) T. Arai, Nippon Kagaku Zasshi 89, 188 (1968)

48) L.V. Vesheva, T.B. Argova, L.S. Reishakhrit und T.V. Forsova, J. General Chem. 40, 1912 (1970)

49) P.R. Jones, M.J. Drews, J.K. Johnson und P.S. Wong, J. Am. Chem. Soc. 94, 4595 (1972)

50) F. Pragst, C. Grünberg, W. Lamm, H.-P. Boomgaarden und W. Jugelt, Z. Phys. Chem. Leipzig 255, 683 (1974)

51) M. Yagi, S. Nagakura und H. Hayashi, Chem. Phys. Lett. 18, 272 (1973)

52) H. Hayashi, N. Hirota und S. Nagakura, Chem. Lett. 1973, S. 979

53) H. Möhwald, Dissertation, Universität Göttingen, 1974

54) Ph. Kottis und R. Lefebvre, J. Chem. Phys. 39, 393 (1963)

55) C.A. Parker und C.G. Hatchard, Trans. Far. Soc. 59, 284 (1963)

56) J. de Jong, J. Magn. Resonance 9, 185 (1973)

57) A.W. Hornig und J.S. Hyde, Mol. Phys. 6, 33 (1963)

58) E. Döller, Th. Förster und H. Renner, Z. Phys. Chem. Frankfurt 15, 34 (1958)

59) S. Iwata, J. Tanaka, S. Nagakura, in: "Triplet State", Proc. Int. Symposium, Beirut 1967, S. 433 ff.

60) F. Nolting, Diplomarbeit, Universität Göttingen, 1974

61) N. Mataga, in: "The Exciplex", Academic Press, Inc., New York 1975, S. 113 ff.

62) N.C. Yang und J. Libman, J. Am. Chem. Soc. Japan 95, 5783 (1973)

63) F. Nolting und K. Zachariasse, unveröffentlichte Ergebnisse

64) N. Mataga und E. Ezumi, Bull. Chem. Soc. Japan 40, 1355 (1967)

65) N. Mataga, T. Okada und H. Oohari, Bull. Chem. Soc. Japan 39, 2563 (1966)

66) S. Arimitsu und H. Tsubomura, Bull. Chem. Soc. Japan 44, 2288 (1971)

67) S. Arimitsu und H. Tsubomura, Bull. Chem. Soc. Japan 45, 1357 (1972)

68) G.S. Hammond und W.M. Hardham, Proc. Chem. Soc. 1963, 63

69) T. Kobayashi, S. Iwata und S. Nagakura, Bull. Chem. Soc. Japan 43, 713 (1970)

70) M. Irie, S. Tomimoto und K. Hayashi, J. Phys. Chem. 76, 1419 (1972)

71) M. Irie, H. Masuhara, K. Hayashi und N. Mataga, J. Phys. Chem. 78, 341 (1974)

72) K. Takei und Y. Kanda, Spect. Chim. Acta 18, 1201 (1962)

73) D.R. Arnold, J.R. Balton und J.A. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. 94, 2872 (1972)

74) J. de Jong und C. MacLean, J. Magn. Resonance 11, 373 (1973)

75) K.A. Zachariasse, Dissertation, Freie Universität Amsterdam, 1972

76) R. Zahradnik, I. Tesařová und J. Pancíř, Coll. Czech. Chem. Comm. 36, 286 (1971)

77) M.S. de Groot und J.H. van der Waals, Proceedings of the XIth Colloque Ampère, Eindhoven, 1962, S. 379 ff.

78) B. Smaller, J. Chem. Phys. 37, 1578 (1962)

79) C.J. Brown und A.C. Farthing, Nature 164, 915 (1949)

80) A.C. Farthing, J. Chem. Soc. (London) 1953, 3261

81) C.J. Brown, J. Chem. Soc. (London) 1953, 3265

82) D.K. Lonsdale, H.J. Milledge und K.V.K. Rao, Proc. Royal Soc. (London) 255A, 82 (1960)

83) I.H. Hillier, L. Glass und S.A. Rice, J. Chem. Phys. 45, 3015 (1966)

84) M.T. Vala, I.H. Hillier, S.A. Rice und J. Jortner, J. Chem. Phys. 44, 23 (1966)

85) H.A. Staab, C.P. Herz und H.-E. Henke, Tetrahedron Lett. 1974, 4393

86) F.B. Bramwell und J. Gendell, J. Chem. Phys. 58, 420 (1973)

87) H.A. Staab und M. Haenel, Chem.Ber. 106, 2190 (1973)

88) M. Haenel und H.A. Staab, Chem. Ber. 106, 2203 (1973)

89) M. Haenel und H.A. Staab, Tetrahedron Lett. 1970, 3585

90) D. Schweitzer, J.P. Colpa, J. Behnke, K.H. Hausser, M. Haenel und H.A. Staab, Chem. Phys. 11, 373 (1975)

91) B.J. Scheve und P.J. Wagner, Chem. Phys. Lett. 25, 324 (1974)

92) Th. Förster, Naturwiss. 34, 166 (1946)

93) M. Kasha, H.R. Rowls und M. Ashraf El-Bayoumi, in: "Mol. Spectroscopy VIII", European Congress (IUPAC), Kopenhagen 1965 (Butterworths, London 1965), S. 371

94) M. Kasha, Radiation Res. 20, 55 (1963)

95) J.P. Froines und P.J. Hagerman, Chem. Phys. Lett. 4, 135 (1969)

96) H.H. Wasserman und P.M. Keehn, J. Am. Chem. Soc. 91, 2374 (1969)

97) A.P. Marchetti und D.R. Kearns, J. Am. Chem. Soc. 89, 768 (1967)

98) W. Klöpffer, J. Chem. Phys. 50, 2337 (1969)

99) C. David, M. Piens und G. Geuskens, Eur. Polym. J. 8, 1291 (1972)

100) P.C. Johnson und H.W. Offen, J. Chem. Phys. 55, 2945 (1971)

101) W. Klöpffer und D. Fischer, J. Polym. Sci.C: Symposium No. 40 (1973) S. 43

102) G.E. Johnson, J. Chem. Phys. 62, 4697 (1975)

103) W. Klöpffer und H. Bauser, Z. Phys. Chem. (Frankfurt), im Druck

104) W. Klöpffer, in: "Organic Molecular Photophysics" (J.B. Birks ed.), Wiley and Sons, London 1973, S. 357 ff.

105) S. Siegel und S. Judeikis, J. Chem. Phys. 70, 2201 (1966)

106) Th. Förster, Angew. Chem. 81, 364 (1969)

107) L. Hagopian, G. Köhler und R.I. Walter, J. Phys. Chem. 71 (1967) 2290

108) R.F. Nelson und R.N. Adams, J. Am. Chem. Soc. 90, 3925 (1968)

109) D. van der Meer, private Mitteilung

110) K. Zachariasse, unveröffentlichte Ergebnisse

111) J.S. Brinen und M.K. Orloff, Chem. Phys. Lett. 1, 276 (1967)

112) W.C. Holmes, Ind. Eng. Chem. 16, 35 (1924)

113) S.E. Sheppard und A.L. Geddes, J. Am. Chem. Soc. 66, 1995, 2003 (1944)

114) T.P. Kravets, A.L. Pes'kina und Z.V. Zhidkova, Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Fiz. 14, 493 (1950)

115) V. Zanker, Z. Phys. Chem. 199, 225 (1952); 200, 250 (1952); 2, 52 (1954)

116) V. Zanker, M. Held und H. Rammensee, Z. Naturforsch. 14b, 789 (1959)

117) G.S. Levinson, W.T. Simpson und W. Curtis, J. Am. Chem. Soc. 79, 4314 (1957)

118a) G. Scheibe und O. Wörz, Angew. Chem. 78, 304 (1966)

118b) O.Wörz und G. Scheibe, Z. Naturforsch. 21b, 381 (1969)

119) Y. Kubota und M. Miura, Bull. Chem Soc. Japan 42, 2763 (1969)

120) K. Zachariasse und D.G. Whitten, Chem. Phys. Lett. 22, 527 (1971)

121) H. Schmidt, Z. Naturforsch. 26a, 763 (1971)

122) H. Schmidt, Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 80, 44 (1972); 97, 189 (1975)

123) T. Kajiwara, R.W. Chambers und D.R. Kearns, Chem. Phys. Lett. 22, 37 (1973)

124) I.H. Leaver, Photochem. Photobiol. 19, 309 (1974)

125) J.B. Birks, "Photophysics of Aromatic Molecules", Wiley & Sons, New York 1970, S. 322

126) A.H. Maki, R.D. Allendoerfer, J.C, Danner und R.T. Keys, J. Am. Chem. Soc. 90, 4225 (1968)

127) E. Ohmes, G. Kothe, A. Naujok und H. Zimmermann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 895 (1971)

128) E. Förster, Dissertation,Universität Stuttgart,1971

129) E.W. Förster und K.H. Grellmann, J. Am. Chem. Soc. 94, 634 (1972); Chem. Phys. Lett. 14, 536 (1972)

130) V.L. Ermolaev, Opt. Spectrosc. 10, 492 (1961)

131) G.E. Johnson, J. Phys. Chem. 78, 1512 (1974)

132) G.N. Lewis, T.T. Magel und D. Lipkin, J. Am. Chem. Soc. 64, 1774 (1942)

133) S.P. McGlynn, T. Azumi und K. Kinoshita, "Molecular Spectroscopy of the Triplet State", Prentice-Hall, Inc., New Jersey 1969

134) E.G. McRae und M. Kasha, J. Chem. Phys. 28, 721 (1958)

135) H. Kautsky und H. Merkel, Naturwiss. 27, 195 (1939)

136) M.S. de Groot und J.H. van der Waals, Mol. Phys. 6, 545 (1963)

137) M.S. de Groot, I.A.M. Hesselmann und J.H. van der Waals, Mol. Phys. 10, 241 (1966)

138) Y. Sasaki, K. Kimura und M. Kubo, J. Chem. Phys. 31, 477 (1959)

139) K. Mislow, Acc. Chem. Research 9, 26 (1976)

140) P.J. Wagner und M.J. May, Chem. Phy. Lett. 39, 350 (1976)

141) G.N. Lewis und M. Kasha, J. Am. Chem. Soc. 66, 2100 (1944)

142) C. Thomson, J. Chem. Phys. 41, 1 (1964)

143) F.B. Bramwell, M.E. Laterza und M.L. Spinner, J. Chem. Phys. 62, 4184 (1975)

144) E.A. Chandross und J. Ferguson, J. Chem. Phys. 45, 397 (1966)

145) E.A. Chandross, J. Ferguson und E.G. McRae, J. Chem. Phys. 45, 3546 (1966)

146) E.A. Chandross und J. Ferguson, J. Chem. Phys. 45, 3554, 3564 (1966)

Lebenslauf

Gerd Rippen, geboren am 30.Januar 1949 in Neuenburg (Olbg.).
Eltern: Wilhelm Rippen, Gemeindedirektor, und Ehefrau Irene, geb. Hurling.
Besuch der Knabenschule Varel von 1955 bis 1959 und des dortigen Gymnasiums von 1959 bis 1967;
1967 Reifeprüfung im math.-naturwiss. Zweig.
Wintersemester 1967/68 Beginn des Studiums der Chemie an der Georg-August-Universität in Göttingen;
Oktober 1971 Diplom-Vorprüfung;
Dezember 1971 bis Mai 1973 Diplomarbeit am Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Abteilung Spektroskopie, in Göttingen;
Mai 1973 Diplom-Hauptprüfung, Beginn der Doktorarbeit am gleichen Institut.
Seit 1974 verheiratet mit Ingeborg, geb. Krömer.